



M 2015

INCLUSÃO DE MATERIAIS BIO NOS INTERIORES AUTOMÓVEIS

HÉLDER FILIPE GONÇALVES DE SOUSA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM 21/07/2015

ÁREA CIENTÍFICA – ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Inclusão de materiais Bio nos interiores automóveis

Tese de Mestrado

de

Hélder Filipe Gonçalves de Sousa

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

TMG Automotive - Tecidos plastificados e outros revestimentos para a indústria
automóvel, S.A



Orientador na FEUP: Prof. Adélio Mendes

Orientador na TMG Automotive: Doutor César Águia



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

Julho de 2015

Agradecimentos

Ao meu orientador na faculdade, o Professor Adélio Mendes, agradeço todo o tempo dispendido e todo o conhecimento que me transmitiu durante a dissertação.

À diretora do departamento de IDI da TMG Automotive, a Engenheira Elizabete Pinho, agradeço a oportunidade de poder realizar a minha dissertação nesta empresa.

Ao Doutor César Águia, meu orientador na TMG Automotive, quero agradecer por tudo o que aprendi com ele durante a minha dissertação, por todo o apoio e dedicação demonstrados e essencialmente pela amizade.

Ao Professor Romualdo Salcedo agradeço a disponibilidade e apoio prestado.

Quero agradecer também à Sara, pela ajuda prestada na extrusão e moldagem das minhas amostras, e sobretudo pela amizade.

Ao José Luís Lamego agradeço todo o apoio prestado na etapa de pigmentação da cortiça e pela sua boa disposição, e à Glória quero agradecer toda a ajuda prestada nos ensaios de solidez à luz realizados e pela sua amizade.

À Marisa agradeço toda a ajuda na realização de amostras pelo processo de recobrimento, e à Flávia quero agradecer a ajuda prestada no tratamento das fibras naturais. Agradeço à Ana Antunes pela ajuda nos testes de TGA, à Sandra pela ajuda com a carbonização da cortiça e ao Rui Cruz pela ajuda com a deposição de grafeno em cortiça

Ao Sr. Albino, Sr. Jorge, Liliana, Engenheira Carolina, Engenheira Irene, Engenheira Isabel, Engenheiro Luís Silva, Engenheiro Valério, Engenheiro João Mota, Engenheiro Eurico, Ana Maria, Ana Costa, Carlos Sampaio, José, Ana Sofia, Engenheira Fátima, Maria José e aos restantes funcionários da TMG Automotive por toda a ajuda, disponibilidade e conhecimento transmitido durante a minha dissertação. Ao Ricardo Matos agradeço o companheirismo durante estes 5 meses. Aos meus amigos Igor, Diogo, Bruno, Pedro, João, João Vítor, Catarina Moreira, Raquel e Rita agradeço a amizade.

À minha namorada Joana, agradeço a presença na minha vida, o apoio nos momentos de dificuldade e sobretudo o amor e carinho.

Por último quero agradecer à minha família, os meus pais, Agostinho e Isabel e à minha irmã Catarina, por todo o amor e apoio durante toda a minha vida, e pela oportunidade de poder frequentar o ensino superior.

Uma vez mais, muito obrigado a todos, por tudo!

Resumo

O setor dos transportes contribui com cerca de 25% das emissões de gases de estufa, na União Europeia, sendo os automóveis responsáveis por cerca de 70% das emissões. Assim, é imperativo por parte das OEM a inclusão de materiais de menor densidade, como a cortiça e fibras naturais, no interior dos automóveis, para reduzir o peso final dos mesmos e proporcionar um efeito estético mais natural.

Esta dissertação estudou a incorporação destes materiais nos produtos da TMG Automotive, e possíveis formas de resolver os problemas resultantes desta inclusão.

Da inclusão de fibras de kenaf verificou-se que estas não dispersavam de forma satisfatória na matriz polimérica no processo de extrusão de laboratório da TMG, pois ocorria a formação de aglomerados das mesmas, riscos e zonas onde o material se encontrava rasgado. Para além disto, as fibras de kenaf apresentam uma fraca adesão à matriz. Para ultrapassar estas dificuldades extrudiram-se *masterbatches* de fibra de kenaf. Extrudiram-se também *masterbatches* de fibra de madeira de modo a testar um conteúdo bio diferente. Concluiu-se que a extrusão dos *masterbatches* de kenaf não resultou em melhorias. Porém a extrusão das fibras de madeira produziu excelentes resultados.

Para a incorporação de cortiça em TPE, extruiu-se um *masterbatch* de cortiça, com a finalidade de aproximar o seu aspeto ao de um material de PVC com cortiça. O objetivo seria apresentar um portfólio para todo o interior do automóvel feito de PVC, mas também de TPE. Tal não se verificou, uma vez que o granulado de cortiça utilizado na produção do *masterbatch* era de granulometria superior ao da cortiça utilizada em PVC, a Cortiça 1.

Da inclusão de cortiça nos materiais de PVC resultaram problemas como a incorporação de ar nos filmes de PVC, derivada da expulsão do ar contido na cortiça, e a descoloração da cortiça causada pela radiação UV. No sentido de proteger a cortiça da radiação UV, testaram-se várias abordagens, como a utilização de HALS (*Hindered Amine Light Stabilizers*), absorvedores UV, pigmentação da cortiça, utilização de grafeno e carbonização da superfície da cortiça. Destas estratégias, concluiu-se que apenas a pigmentação da cortiça a protege da radiação UV. Quanto ao problema da incorporação de bolhas de ar nos filmes de PVC com cortiça, testou-se a inclusão de uma camada transparente de PVC sobre a camada que contém cortiça, e a pigmentação da cortiça. Apenas a pigmentação da cortiça mitigou o aparecimento das bolhas de ar.

Da realização desta dissertação foi possível encontrar soluções para os problemas da descoloração da cortiça e formação de bolhas de ar nos filmes de PVC, esperando-se que estas possam ser aplicadas a curto-prazo pela TMG Automotive. Como trabalho futuro são propostas estratégias para otimizar as soluções encontradas, e estratégias alternativas.

Palavras Chave (Tema):

Cortiça, pigmentação, PVC, recobrimento, fibras naturais, extrusão, kenaf.

Abstract

The transport sector contributes about 25% of greenhouse gases emissions in the European Union, with cars being responsible for about 70% of the said emissions. This way, it is imperative for OEM's to include lower density materials, such as cork and natural fibers, in their car interiors, to reduce the final weight of the vehicle and also provide a more natural look to them.

This dissertation studied the incorporation of the said materials in the TMG products, and possible ways to solve the problems associated with said incorporation.

From the inclusion of kenaf fibers, it was verified that they did not disperse on the polymeric matrix in a satisfactory way, in the TMG laboratory extrusion process, since it occurred the formation of agglomerates of kenaf fibers, scratches and zones where the material was torn. Furthermore, the kenaf fibers reveal a weak adhesion to the matrix. To surpass these difficulties, a masterbatch made of kenaf fibers was extruded. Also, a masterbatch made of wood fibers was extruded in order to test a different bio content. In conclusion, the extrusion of the kenaf masterbatches resulted in no improvements. However, the extrusion of wood fibers produced excellent results.

To the incorporation of cork in TPE, a cork masterbatch was extruded, with the purpose of approximating its appearance to the appearance of a PVC material with cork. The purpose was to present a portfolio to the entire car interior, made of PVC but also TPE. That was not possible, since the granulometry of the cork in the cork masterbatch was higher than the granulometry of the cork used in PVC, also known as Cork 1.

From the inclusion of cork in PVC materials, problems such the incorporation of air in PVC films, due to expulsion of air contained in cork and cork colour fading caused by UV radiation arose. In order to protect the cork from UV radiation, several approaches were tested, such as the utilization of HALS (Hindered Amine Light Stabilizers), UV absorbers, cork pigmentation, utilization of graphene and the carbonization of the cork surface. From these strategies, it was concluded that only the pigmentation of cork protects it from UV radiation. Concerning the problem of air incorporation in PVC films, the inclusion of a transparent PVC layer over the cork containing layer and cork pigmentation were tested. Only the cork pigmentation mitigated the appearance of air bubbles.

From the execution of this dissertation it was possible to find solutions to the problems of cork colour fading and formation of air bubbles in PVC films, hoping that they can be applied in short-term by TMG Automotive. Regarding the future work, several strategies were proposed to optimize the said solutions, aswell as alternative strategies.

Key Words (Subject): Cork, pigmentation, PVC, covering, natural fibers, extrusion, kenaf.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Contributos do Trabalho.....	3
1.4	Organização da Tese	3
2	Estado da Arte	5
2.1	Cortiça	6
2.1.1	Estrutura celular da cortiça	6
2.1.2	Composição química da cortiça	7
2.1.3	Utilização de cortiça nos revestimentos interiores de automóveis	8
2.1.4	Estratégias de proteção da cortiça do efeito da radiação ultravioleta.....	11
2.1.5	Estratégias para a redução do aparecimento de bolhas de ar nos filmes de PVC	13
2.2	Fibras naturais.....	13
2.2.1	Estratégias de compatibilização das fibras naturais à matriz polimérica	15
3	Materiais e Métodos	17
3.1	Incorporação de cortiça nos materiais TMG.....	17
3.1.1	Proteção da cortiça do efeito da radiação UV	18
	• <i>Aplicação de um filme de proteção (pre-skin) e lacas com HALS e filtros UV</i>	18
	• <i>Pigmentação da cortiça</i>	20
	• <i>Carbonização da superfície da cortiça</i>	21
	• <i>Utilização de grafeno.....</i>	22
3.1.2	Redução do conteúdo de bolhas de ar nos filmes de PVC	23
	• <i>Inclusão de uma camada protetora transparente de PVC</i>	23
	• <i>Grânulos negros na cortiça</i>	24
3.1.3	Incorporação de cortiça em termoplásticos elastómeros (TPE)	24
3.2	Incorporação de fibras naturais nos materiais TMG	25
3.3	Outros ensaios realizados	26

3.3.1	<i>Scanning electron microscopy (SEM)</i>	26
3.3.2	<i>Thermogravimetric Analysis (TGA)</i>	26
3.3.3	Microscopia ótica.....	27
3.3.4	FTIR.....	27
3.3.5	Moldagem por vácuo.....	27
3.3.6	Solidez à luz.....	27
3.3.7	Transmitância.....	28
3.3.8	Medição da espessura das lacas	28
4	Resultados e Discussão	29
4.1	Cortiça	29
4.1.1	Proteção da cortiça do efeito da radiação UV	29
	• <i>Aplicação de um filme de proteção (pre-skin) e lacas com HALS e filtros UV</i>	29
	• <i>Carbonização da superfície da cortiça</i>	29
	• <i>Utilização de grafeno</i>	30
	• <i>Pigmentação da cortiça</i>	30
4.1.2	Redução do conteúdo de bolhas de ar nos filmes de PVC	36
	• <i>Inclusão de uma camada protetora transparente de PVC</i>	36
	• <i>Grânulos negros na cortiça</i>	38
	▪ <i>Separação manual</i>	39
	▪ <i>Separação com recurso à gravidade, em água</i>	39
4.1.3	Incorporação de cortiça em termoplásticos elastómeros (TPE)	40
4.2	Incorporação de fibras naturais nos materiais TMG	41
5	Conclusões	42
5.1	Outros trabalhos realizados	43
5.2	Limitações e trabalho futuro	43
5.2.1	Cortiça	43
5.2.2	Fibras Naturais.....	44
6	Anexos	48

Índice de figuras

<i>Figura 1-1 - Produção de veículos nos anos de 2013 e 2014 (extraído de [1]).</i>	1
<i>Figura 1-2 - Emissões de gases de estufa na união Europeia, por meio de transporte e por setor (extraído de [4]).</i>	2
<i>Figura 2-1 - Exemplo de material compósito (extraído de [10]).</i>	5
<i>Figura 2-2 - Célula de cortiça: A) Corte transversal; B) Corte tangencial (extraído de [13]).</i>	7
<i>Figura 2-3 - Mecanismo da foto-oxidação e termo-oxidação (extraído de [17]).</i>	9
<i>Figura 2-4 - Formação de estruturas o- e p- quinonóides durante a irradiação de radiação UV na lenhina (extraído de [16]).</i>	10
<i>Figura 2-5 - Ciclo de Denisov (extraído de [17]).</i>	11
<i>Figura 2-6 - Mecanismos de ação das classes BTZ e HPT (extraído de [17]).</i>	12
<i>Figura 2-7 - Modo de ação dos antioxidante primários e secundários (extraído de [17]).</i>	12
<i>Figura 3-1 - Esquema do processo de recobrimento para a produção de Pelgon 39.</i>	18
<i>Figura 3-2 - Estrutura típica dos materiais TMG de PVC.</i>	18
<i>Figura 3-3 - Estrutura típica dos materiais TMG de PU.</i>	19
<i>Figura 3-4 - Esquema do processo de recobrimento da camada pre-skin.</i>	19
<i>Figura 3-5 - Exemplo de um processo de lacagem com duas camadas da laca.</i>	20
<i>Figura 3-6 - Esquema do processo genérico de pigmentação de cortiça.</i>	21
<i>Figura 3-7 - Esquema de amostras de cortiça aglomerada sujeitas ao teste de solidez à luz.</i>	22
<i>Figura 3-8 - Amostras com camada de dispersão de grafeno/isopropanol de concentração variável testadas à solidez à luz.</i>	22
<i>Figura 3-9 - Estrutura do material com camada transparente de PVC.</i>	23
<i>Figura 3-10 - Fotografia de microscópio ótico do filme de cortiça com sistema de estabilização (extraído de [15]).</i>	24
<i>Figura 3-11 - Esquema do processo de extrusão para a produção de filmes de TPE com cortiça.</i>	24
<i>Figura 4-1 - Esquema do processo de pigmentação inicial.</i>	30
<i>Figura 4-2 - Esquema do processo de pigmentação através do procedimento da experiência 2.</i>	31
<i>Figura 4-3 - Esquema do processo de pigmentação através do procedimento da experiência 3.</i>	31
<i>Figura 4-4 - Esquema do processo de pigmentação através do procedimento da experiência 4.</i>	32
<i>Figura 4-5 - Esquema do processo de pigmentação através do procedimento 5.</i>	33
<i>Figura 4-6 - Esquema de amostras testadas à solidez à luz.</i>	34

<i>Figura 4-7 - Esquema de amostras do estudo da quantidade de pigmento e solvente testadas à solidez à luz.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 4-8 - Resultados da camada compacta 2PLDB com 1% m/m de Cortiça 1 pintada e não pintada, após o ensaio de solidez à luz.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 4-9 - Resultados da camada compacta 2PLDB com 1% m/m de Cortiça 2 pintada e não pintada, após o ensaio de solidez à luz.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 4-10 - Resultado do artigo Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 pintada e não pintada, após o ensaio de solidez à luz.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 4-11 - Resultados da análise TGA aos grânulos de cortiça branca e cortiça preta.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 4-12- Estrutura dos grânulos de cortiça branca (esquerda) e cortiça preta (direita)</i>	<i>38</i>
<i>Figura 6-1 - Espectro de infravermelho das amostras de cortiça carbonizada e não carbonizada.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 6-2 - Espectros de transmitância das lacas.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 6-3 - Resultados de solidez à luz da amostra Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 com pre-skin e com 2 passagens da laca LXXXX com a vareta M40, após 1 e 3 ciclos do método da BMW.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 6-4 - Resultados de solidez à luz da amostra Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 sem pre-skin e com 1 passagem da laca L1089 com a vareta M40, após 1 e 3 ciclos do método da BMW.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 6-5 - Resultados de solidez à luz da amostra Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 sem pre-skin e com 2 passagens da laca LXXXX com a vareta M40, após 1 e 3 ciclos do método da BMW.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 6-6 - Resultados de solidez à luz da amostra Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 sem pre-skin e com 1 passagem da laca LXXXX com a vareta M40, após 1 e 3 ciclos do método da BMW.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 6-7 - Resultados de solidez à luz da amostra Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 sem pre-skin e com 1 passagem da laca L1062 com a vareta M40, após 1 e 3 ciclos do método da BMW.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 6-8 - Resultados de solidez à luz da amostra Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 com pre-skin e com 1 passagem da laca L1089 com a vareta M40, após 1 e 3 ciclos do método da BMW.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 6-9 - Resultados de solidez à luz da amostra Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 com pre-skin e com 5 passagens da laca L1089 com a vareta M40, após 1 e 3 ciclos do método da BMW.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 6-10 - Resultados de solidez à luz da amostra Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 com pre-skin e com 1 passagem da laca LXXXX com a vareta M40, após 1 e 3 ciclos do método da BMW.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 6-11 - Resultados de solidez à luz da amostra Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 com pre-skin e com 5 passagens da laca LXXXX com a vareta M40, após 1 e 3 ciclos do método da BMW.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 6-12 - Resultados de solidez à luz da amostra Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 sem pre-skin e sem laca, após 1 e 3 ciclos do método da BMW.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 6-13 - Resultados de solidez à luz da amostra Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 com pre-skin e com 2 passagens da laca L1089 com a vareta M40, após 1 e 3 ciclos do método da BMW.</i>	<i>55</i>

Figura 6-14 - Resultados da carbonização da cortiça a 270 °C (esquerda), 250 °C (centro) e não carbonizada (direita), após solidez à luz.	55
Figura 6-15 - Resultados após o ensaio de solidez à luz das amostras de Pelgon 39 com 1 % m/m de Cortiça 1, não lacadas, com concentração de grafeno de 150 µg/cm ² , 50 µg/cm ² , 20 µg/cm ² e 0 µg/cm ² , respetivamente.	56
Figura 6-16 - Resultados após o ensaio de solidez à luz das amostras de aglomerado de cortiça 20150112 não lacadas, com concentração de grafeno de 150 µg/cm ² , 50 µg/cm ² , 20 µg/cm ² e 0 µg/cm ² , respetivamente.	56
Figura 6-17 - Resultados após o ensaio de solidez à luz das amostras de aglomerado de cortiça com coagulante não lacadas, com concentração de grafeno de 150 µg/cm ² , 50 µg/cm ² e 20 µg/cm ² , respetivamente.	57
Figura 6-18 - Resultado das amostras da Figura 4-7 após solidez à luz. Em cima: 2PLDB com empastado 1 (esquerda), 2PLDB com empastado 2 (centro), 2PLDB com empastado 3 (direita). Em baixo: 2PLDB com empastado 4 (esquerda), 2PLDB com Cortiça 1 não pintada (direita).	57
Figura 6-19 - Artigo Pelgon 39 com 1 % m/m de Cortiça 1 não pintada (esquerda) e com 1 % m/m de Cortiça 1 pintada (direita).	58
Figura 6-20 - Imagem ao microscópio com ampliação 1,5x, da amostra 1 da Tabela 3-7, após o processo de gravação.	58
Figura 6-21 - Imagem ao microscópio com ampliação 1,5x, da amostra 2 da Tabela 3-7, após o processo de gravação.	59
Figura 6-22 - Imagem ao microscópio com ampliação 1,5x, da amostra 3 da Tabela 3-7, após o processo de gravação.	59
Figura 6-23 - Tentativa de separação dos grânulos pretos da Cortiça 1 com recurso à gravidade, em água.	60
Figura 6-24 - Tratamento de imagem e contabilização de grânulos pretos com recurso ao software ImageJ	60
Figura 6-25 - Imagem captada por microscópio ao granulado de Cortiça 1.	61
Figura 6-26 - Resultado da extrusão da amostra 1 da Tabela 3-8.	61
Figura 6-27 - Resultado da extrusão da amostra 2 da Tabela 3-8.	62
Figura 6-28 - Resultado da extrusão da amostra 3 da Tabela 3-8.	62
Figura 6-29 - Moldagem da receita 3 da Tabela 3-8 com espuma e camada protetora de TPO.	63
Figura 6-30 - Moldagem da receita 3 da Tabela 3-8 com espuma mas sem camada protetora de TPO. .	63
Figura 6-31 - Moldagem da receita 3 da Tabela 3-8 sem espuma e sem camada protetora de TPO.	64
Figura 6-32 - Presença de aglomerados de fibra kenaf e ocorrência de um rasgão nas imediações dos mesmos.	64

<i>Figura 6-33 - Filme de fibra natural kenaf com a presença de riscos.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 6-34 - Filme de Woodforce em TPO.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 6-35 - Filme de Woodforce na receita 2XAKJ.</i>	<i>66</i>
<i>Figura 6-36 - Moldagem do filme 1.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 6-37 - Moldagem do filme 6.....</i>	<i>67</i>

Índice de tabelas

<i>Tabela 2-1 - Composição química média da cortiça virgem e cortiça amadia de 10 árvores da região de Mora (extraído de [12]).</i>	<i>7</i>
<i>Tabela 2-2 - Composição relativa média dos monossacarídeos obtidos por hidrólise total da cortiça virgem e cortiça amadia de 10 árvores da região de Mora (extraído de [12]).</i>	<i>8</i>
<i>Tabela 2-3 - Composição química de algumas fibras naturais de origem celolósica/lenhocelulósica (extraído de [27]).</i>	<i>14</i>
<i>Tabela 2-4 - Propriedades físicas e mecânicas de algumas fibras naturais e fibra de vidro - [6, 28]. ..</i>	<i>15</i>
<i>Tabela 3-1 - Distribuição granulométrica da Cortiça 1.</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 3-2 - Características do masterbatch de cortiça.</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 3-3 - Amostras produzidas pelo processo de recobrimento e lacagem testadas pela solidez à luz.</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 3-4 - Massas de dispersão-mãe e isopropanol necessárias para preparar as concentrações desejadas.....</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 3-5 - Formulação das pastas de PVC transparentes.</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 3-6 - Composição das amostras de cortiça em TPE.....</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 3-7 - Composição dos masterbatches de kenaf.</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 3-8 - Composição das receitas de fibras naturais.</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 3-9 - Composição das receitas de fibra de madeira.....</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 4-1 - Estudo da quantidade dos componentes do empastado de cortiça.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 4-2 - Formulação das amostras com película protetora.....</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 6-1 - Descrição por etapas do tratamento realizado às fibras de kenaf (extraído de [15]).</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 6-2 - Medição das espessuras das lacas.....</i>	<i>49</i>

Notação e Glossário

Lista de Siglas

SNF	Sociedades Não Financeiras
OEM	<i>Original Equipment Manufacturers</i>
PVC	Policloreto de vinilo
TPO	Termoplásticos elastómeros de base olefínica
PU	Poliuretano
UV	Ultravioleta
HALS	<i>Hindered Amine Light Stabilizers</i>
UVA	<i>Ultraviolet Absorbers</i>
BTZ	(2-(2-hidroxifenil)-benzotriazol)
HPT	(2-hidroxifenil-s-triazina)
HDPE	<i>High Density Polyethylene</i>
TPE	Termoplásticos elastómeros
PHR	<i>Parts per hundred parts of resin</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>
LLDPE	<i>Linear Low Density Polyethylene</i>
TPV	Termoplástico vulcanizado

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Em 2014, a União Europeia foi o segundo maior produtor de veículos automóveis, com mais de 15 milhões de veículos produzidos, ficando apenas atrás da China, que fabricou mais de 17 milhões de automóveis - Figura 1-1 [1]. Portugal contribuiu com a produção de cerca de 162 mil veículos em 2014, e de Janeiro a Março de 2015 fabricou cerca de 40 mil automóveis [2].

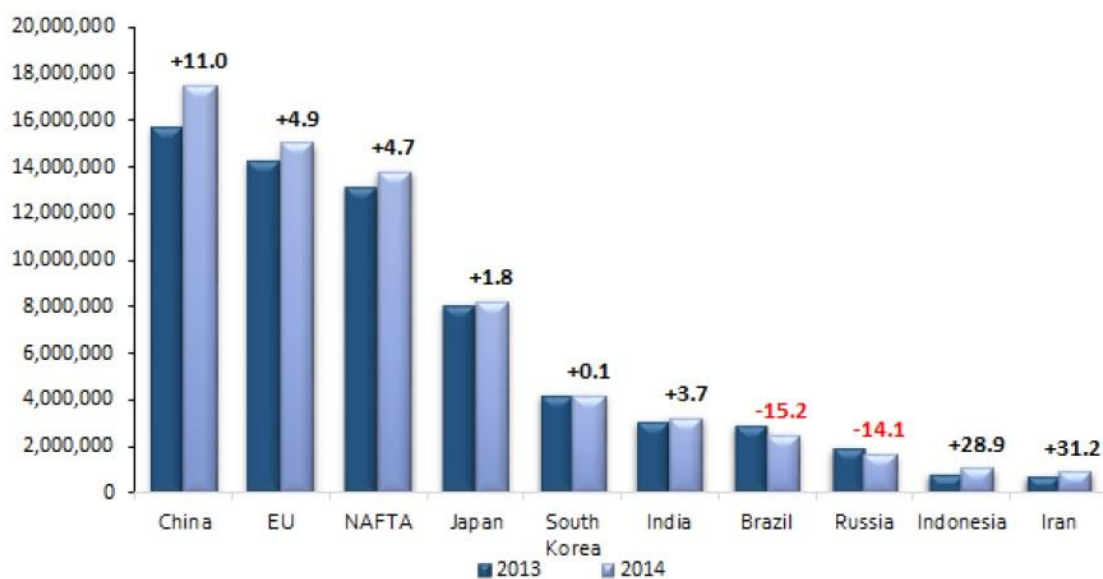


Figura 1-1 - Produção de veículos nos anos de 2013 e 2014 (extraído de [1]).

O setor automóvel é de grande relevância para a economia europeia, uma vez que aproximadamente 6% da população empregada trabalha no setor, gerando cerca de 388 mil milhões de euros em impostos sobre veículos na Europa dos 15. É ainda o setor que mais contribui para a investigação e desenvolvimento, com aproximadamente 32 mil milhões de euros de investimento [1]. Em Portugal, em 2012, o número de empresas ligadas ao setor automóvel representava 3,8% das SNF (Sociedades Não Financeiras), das quais 97% estavam ligadas ao comércio automóvel e as restantes 3% ligadas à fabricação automóvel [3]. O setor dos transportes contribui com cerca de um quarto das emissões de gases provocadores do efeito de estufa na União Europeia, sendo os automóveis responsáveis por aproximadamente 70% destas emissões, como se pode observar na Figura 1-2 [4].

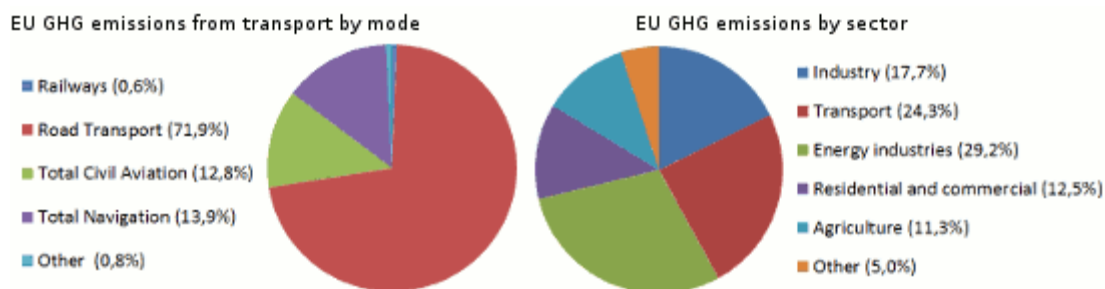


Figura 1-2 - Emissões de gases de estufa na união Europeia, por meio de transporte e por setor (extraído de [4]).

De forma a reduzir o impacto ambiental que o setor automóvel tem no ambiente, o Parlamento Europeu decretou que a partir do ano de 2021, as emissões de CO₂ não podem exceder os 95 g CO₂/km. Em média, em 2014 as emissões rondavam os 123,4 g CO₂/km [5]. Neste sentido, torna-se imperativo por parte das OEM (*Original Equipment Manufacturers*), a inclusão de materiais de menor densidade, de forma a reduzir o peso final dos automóveis e consequentemente as emissões de CO₂. A cortiça e as fibras naturais surgem como possíveis soluções, uma vez que as suas densidades são inferiores às dos materiais normalmente utilizados. Para além disto, salienta-se o facto de serem materiais de origem natural, reduzindo assim o impacto da indústria no ambiente. Tendo em conta estas necessidades e metas, a presente dissertação teve como objetivos principais incorporar nos materiais da TMG cortiça e fibras naturais, bem como solucionar problemas derivados da sua incorporação, tais como o envelhecimento da cortiça por exposição à radiação ultravioleta, a inclusão de bolhas nas pastas de PVC (policloreto de vinilo) com cortiça, a fraca dispersão das fibras naturais na matriz polimérica e dificuldade de extrusão das mesmas.

1.2 Apresentação da Empresa

Em 1937, Manuel Gonçalves fundou a Fábrica de Fiação e Tecidos do Vale, em S. Cosme do Vale, sendo que apenas em 1965, com a transição da empresa para Sociedade Anónima se passou a designar pelo nome atual, Têxtil Manuel Gonçalves (TMG). Desde essa data até hoje tem-se assistido a uma reorganização do Grupo em distintas áreas independentes de negócio, sendo uma delas a TMG Automotive que produz tecidos plastificados e outros revestimentos para a indústria automóvel.

Tendo como pilares da empresa a contínua inovação tecnológica, o respeito pelo meio ambiente e a higiene, segurança e formação dos funcionários, a TMG encontra-se certificada,

nomeadamente pelas normas EN ISO 9001 e EN ISO 14001, referentes respetivamente à qualidade e ambiente.

A TMG Automotive, criada em 1952 a partir da Divisão de Tecidos Plastificados, é responsável pela produção de tecidos plastificados e outros revestimentos para componentes integrados na indústria automóvel, como painéis de instrumentos, painéis de portas, assentos, apoios de braço, alavancas, travões de mão, capotas e palas de sol. Tratou-se também da primeira filial do grupo a obter a certificação do Sistema de Gestão da Investigação, Desenvolvimento e Inovação (SGIDI) pela norma NP 4457:2007.

As empresas envolvidas na indústria automóvel encontram-se divididas por uma espécie de hierarquia, onde as empresas construtoras de automóveis se classificam como OEM (*Original Equipment Manufacturer*), uma empresa que forneça os componentes automóveis diretamente à OEM designa-se por *First-Tier* e por fim uma empresa que forneça partes dos componentes automóveis a uma *First-Tier* designa-se por *Second-Tier* e assim sucessivamente. A TMG Automotive é na maior parte dos projetos um *Second-Tier*.

Atualmente, a TMG Automotive é a segunda maior fornecedora a nível europeu deste tipo de materiais, mantendo sempre presente a filosofia adotada pelo seu fundador: “Tecnologia e Qualidade de mãos dadas”.

1.3 Contributos do Trabalho

Esta dissertação tinha como objetivo a inclusão de materiais de origem biológica, como a cortiça e fibras naturais, nos materiais da TMG Automotive, bem como a resolução dos problemas associados a esta incorporação. Problemas como a má dispersão das fibras naturais na matriz polimérica, incorporação de bolhas nos filmes de PVC e descoloração da cortiça com a radiação UV. Através da sua realização foi possível apresentar uma solução para os problemas da má dispersão das fibras naturais, utilizando fibra de madeira. Para os problemas da incorporação de bolhas de ar nos filmes de PVC, causada pela presença de grânulos pretos e da descoloração da cortiça, a pigmentação desta apresenta-se como uma excelente solução.

1.4 Organização da Tese

Esta dissertação encontra-se estruturada da seguinte forma:

- Introdução - Neste capítulo faz-se o enquadramento do projecto desenvolvido, a apresentação da empresa onde se realizou a dissertação, bem como os contributos da mesma;

- Estado da arte - Nesta secção encontra-se a informação resultante da pesquisa realizada relativamente aos materiais compósitos reforçados com matérias-primas de origem biológica como a cortiça e fibras naturais. Está também contida a informação necessária para compreender os fenómenos causadores dos problemas descritos no final da secção 1.1, bem como possíveis soluções para os mesmos;
- Materiais e métodos - É realizada a descrição dos materiais utilizados durante a execução do projecto, bem como dos métodos empregues no mesmo ;
- Resultados e discussão - Neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos durante a realização da dissertação e a sua respectiva análise e discussão;
- Conclusões - O capítulo final apresenta as principais conclusões acerca do trabalho realizado bem como perspectivas de trabalho futuro.

2 Estado da Arte

A diretiva 2000/53/EC da Comissão Europeia legisla que a partir de 1 de Janeiro de 2015, a reutilização e recuperação de todos os veículos em fim de vida deve ser superior a 95% em massa, e a partir da mesma data, a reciclagem e reutilização dos mesmos deve ser superior a 85% em massa [6, 7]. Desta forma, espera reduzir-se o impacto sofrido pelo ambiente, causado por estes veículos. Assim, a indústria automóvel encontra-se obrigada a encontrar soluções ambientalmente mais viáveis. Neste contexto, os materiais compósitos reforçados por matérias-primas de origem biológica, como as fibras naturais e cortiça, surgem como uma alternativa promissora para solucionar este problema, uma vez que existe a possibilidade de reciclar o material no fim do seu ciclo de vida, para além de apresentarem ainda o atrativo de serem materiais mais leves, contribuindo, como já foi referido, para a diminuição do peso final do automóvel e diminuindo consequentemente as emissões de CO₂ para a atmosfera. No presente capítulo encontra-se a informação necessária acerca dos materiais compósitos, informação acerca da cortiça e fibras naturais, vantagens da utilização destes materiais, bem como problemas associados à sua adição nos materiais da TMG.

Um material compósito é um material cuja composição compreende a existência de dois ou mais componentes de fases diferentes não gasosas, em que pelo menos uma das fases é uma fase contínua [8]. Os materiais compósitos são utilizados em diversas áreas, como por exemplo na indústria automóvel e aeroespacial, bem como em objetos do dia-a-dia, como por exemplo utensílios de cozinha e material desportivo [9]. Um material compósito pode ser fabricado para ter várias funcionalidades, como por exemplo servir para efeito estético, e como tal a sua aparência torna-se o fator mais importante. No entanto quando um compósito é fabricado com a finalidade de suportar tensões, torna-se mais importante o comportamento das suas fases e da sua adesão. Neste caso, a fase contínua deve transferir as tensões sofridas para a fase dispersa e deve protegê-la do meio envolvente, enquanto que a fase dispersa deve conferir melhores propriedades à matriz ou melhorar as já existentes [10]. Na Figura 2-1 está ilustrado um exemplo de uma material compósito e as suas fases.

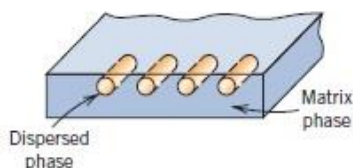


Figura 2-1 - Exemplo de material compósito (extraído de [10]).

Um plastisol é uma suspensão de partículas de PVC num plastificante líquido, podendo ser considerado um material compósito. A esta suspensão podem ainda ser adicionados outros componentes que contribuirão para as propriedades finais do material, tais como estabilizantes térmicos, antioxidantes, retardadores de chama, cargas inertes, pigmentos, entre outros. Os plastisóis são produzidos através da mistura dos vários componentes e subsequente homogeneização, seguindo-se um passo de remoção do ar contido nos mesmos, através de vácuo [11]. Os diversos plastisóis produzidos na TMG Automotive são a matéria-prima principal do processo de recobrimento, e em particular, a pasta 2PLDB actuará como matriz do material de PVC com cortiça. É neste sistema (2PLDB + Cortiça 1) que se verifica a presença de bolhas de gás, derivadas da adição da cortiça.

2.1 Cortiça

A cortiça é o revestimento exterior do sobreiro (*Quercus suber L.*) e pode ser classificada em três categorias diferentes, cortiça virgem, que é a primeira cortiça produzida pelo sobreiro, a cortiça segundeira, que é a segunda produção de cortiça e a cortiça amadia, que é toda a cortiça produzida a partir da segundeira [12]. A cortiça virgem e segundeira são de qualidade inferior e não são utilizadas na produção de rolhas, uma vez que apresentam sulcos e fendas, sendo por isso utilizadas na produção de aglomerados de cortiça [12].

2.1.1 Estrutura celular da cortiça

Como já foi mencionado previamente, a cortiça apresenta uma estrutura celular. A fracção de volume de material sólido que constitui as células é de cerca de 15% [12]. A parede celular da cortiça é constituída pelas paredes primária, secundária e terciária. A parede primária corresponde à primeira camada formada, a secundária deposita-se sobre a anterior, e a terciária forma-se sobre a secundária, revestindo o interior das células. Na Figura 2-2 está representada a estrutura celular da cortiça em dois tipos de corte diferente.

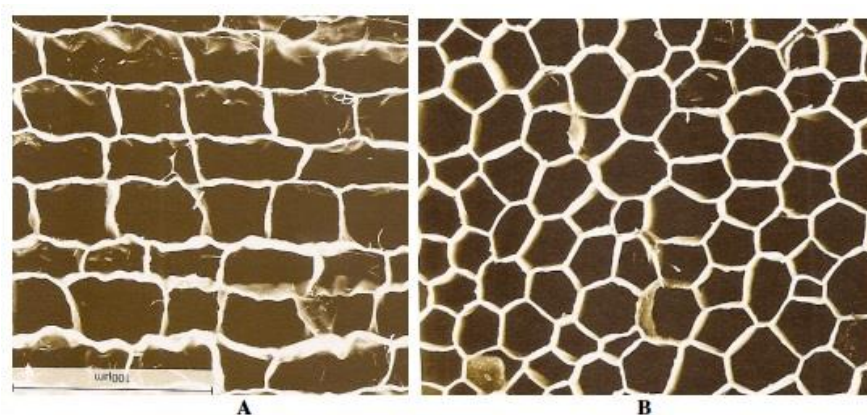


Figura 2-2 - Célula de cortiça: A) Corte transversal; B) Corte tangencial (extraído de [13]).

2.1.2 Composição química da cortiça

Quimicamente, a cortiça difere dos outros materiais lenhocelulósicos, como a madeira, fibras naturais, etc. Na Tabela 2-1, encontram-se os dados da composição química média da cortiça virgem e cortiça amadia de 10 árvores da região de Mora [12].

Tabela 2-1 - Composição química média da cortiça virgem e cortiça amadia de 10 árvores da região de Mora (extraído de [12]).

Componente	% em peso seco	
	Cortiça virgem	Cortiça amadia
Cinzas	0,9 (0,2)	1,2 (0,2)
Extractivos	16,9 (2,5)	14,2 (1,1)
Suberina	35,2 (3,1)	39,4 (1,7)
Lenhina	22,4 (1,1)	24,0 (0,8)
Polissacarídeos	21,3 (2,4)	19,9 (2,6)

Entre parêntesis o desvio padrão

A principal diferença reside no facto do componente principal das paredes das células ser a suberina, uma estrutura lipídica do tipo poliéster. A extração deste componente compromete a estrutura celular da cortiça de forma irreversível. Como segundo componente mais importante da estrutura da cortiça surge a lenhina, um polímero aromático. A lenhina também representa funções de suporte à semelhança da suberina [12]. Os polissacarídeos

presentes na estrutura da cortiça são constituídos por celulose e hemicelulose, onde a glucose e xilose são os principais monómeros, como se pode verificar na Tabela 2-2 [12].

Tabela 2-2 - Composição relativa média dos monossacarídeos obtidos por hidrólise total da cortiça virgem e cortiça amadia de 10 árvores da região de Mora (extraído de [12]).

Monossacarídeo	% do total	
	Cortiça virgem	Cortiça amadia
Glucose	50,7 (6,4)	45,4 (6,2)
Xilose	34,0 (5,1)	32,3 (5,5)
Arabinose	6,4 (0,8)	13,2 (2,3)
Galactose	3,6 (0,9)	5,1 (2,6)
Manose	3,7 (0,7)	3,2 (1,1)
Ramnose	1,7 (0,4)	0,8 (0,1)

Entre parêntesis o desvio padrão

2.1.3 Utilização de cortiça nos revestimentos interiores de automóveis

A cortiça apresenta um conjunto de características que trazem vantagens na sua utilização. É conhecida pela sua leveza, com a densidade da parede celular estimada em 1150 kg/m^3 [12], elasticidade e impermeabilidade, devido à presença de compostos hidrofóbicos como a suberina [14]. A estrutura celular da cortiça faz com que esta seja um excelente isolante térmico e acústico.

A utilização de cortiça pode também trazer algumas desvantagens. O fenómeno de descoloração por influência da radiação ultravioleta (foto-oxidação) limita a utilização da cortiça para efeitos estéticos [15]. A cortiça possui também a capacidade de absorver humidade e ar, resultando na incorporação de bolhas nas pastas de PVC. Outra das suas desvantagens é a sua degradação térmica. Estando sujeita a temperaturas elevadas, a cortiça escurece, e uma vez mais, a sua aplicação para efeitos estéticos pode não ser possível. Para além destas, e como se trata de um produto 100% natural, a variação de qualidade na cortiça fornecida e a possibilidade de defeitos presentes na mesma também representam desvantagens.

- **Foto-oxidação da cortiça**

A lenhina é a principal responsável pela foto-oxidação da cortiça, representando entre 80 a 95% do coeficiente de absorção [16]. Isto deve-se ao facto da lenhina possuir na sua composição grupos cromóforos como por exemplo quinonas, grupos bifenilo e carbonilo, ligações duplas, entre outros, que absorvem a radiação solar e ao serem transformados modificam a sua cor. Os grupos cromóforos entram num estado excitado ao absorver a radiação incidente, o que pode levar à formação de radicais livres ($R\cdot$) altamente reactivos [17]. Este processo ocorre também na presença de temperaturas elevadas. Depois de formados os radicais livres, estes irão reagir com o oxigénio formando radicais peróxido ($ROO\cdot$), que por sua vez podem reagir com o polímero, removendo átomos de hidrogénio e formando hidroperóxidos ($ROOH$). Por acção da radiação, os grupos hidroperóxido podem ser decompostos em radicais livres, dando continuidade ao ciclo - Figura 2-3.

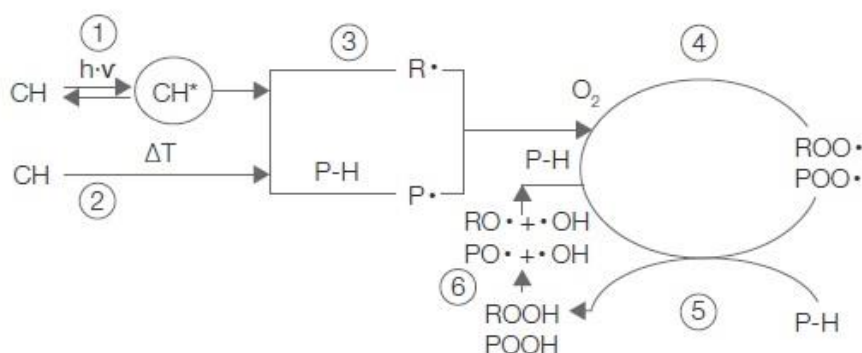


Figura 2-3 - Mecanismo da foto-oxidação e termo-oxidação (extraído de [17]).

Na Figura 2-4 pode observar-se a reacção que dá origem à formação de estruturas *orto* e *para* quinonóides durante a irradiação de radiação ultravioleta na lenhina.

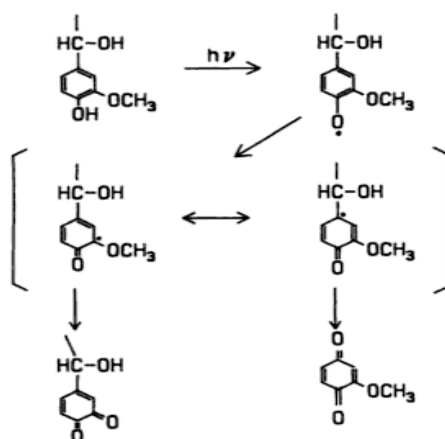


Figura 2-4 - Formação de estruturas o- e p- quinonóides durante a irradiação de radiação UV na lenhina (extraído de [16]).

Este é um problema crítico, uma vez que durante o seu ciclo de vida no interior do automóvel, a cortiça estará exposta à radiação solar, e consequentemente a sua cor vai esbranquiçar.

- **Degradação térmica da cortiça**

A cortiça sofre degradação térmica, e dada a sua ampla utilização na indústria, é pertinente perceber em detalhe como é que o efeito da temperatura altera a sua estrutura através de uma análise termogravimétrica. Fortes *et al.*, chegaram à conclusão que até temperaturas próximas dos 200 °C, as perdas de massa são devidas à secagem da humidade contida na cortiça, correspondendo a um valor de 6% [12]. A partir dos 200 °C, até aos 500-550 °C ocorre a degradação dos compostos constituintes das paredes celulares da cortiça. A partir desta temperatura a cortiça degrada-se totalmente, retendo apenas 4% da massa original. A mesma fonte literária mostra que o processo de degradação da parede celular inicia-se com a degradação dos extrativos e polissacarídeos, revelando que a suberina e a lenhina são mais resistentes à degradação térmica. A influência da temperatura tem o efeito contrário ao da foto-oxidação, ou seja, a cortiça começa a apresentar tonalidades mais escuras. Este fenómeno pode ser explicado como a caramelização dos açúcares da cortiça, pela ocorrência de reacções semelhantes à reacção de Maillard, ou ainda pela carbonização da sua superfície. De forma simples, a caramelização é um processo não enzimático que resulta da desidratação dos açúcares, seguida de processos de isomerização e polimerização [18]. A reacção de Maillard é um conjunto de reacções complexas que resultam da reacção entre açúcares redutores, como a glucose por exemplo, e aminoácidos, e em semelhança ao processo de caramelização, também é um processo não enzimático [19].

2.1.4 Estratégias de proteção da cortiça do efeito da radiação ultravioleta

Como já foi referido, a cortiça perde a sua cor natural devido à exposição prolongada à radiação ultravioleta. Desta forma torna-se imperativo procurar uma solução para este problema de modo a que a cortiça seja uma alternativa viável e possa ser utilizada para efeitos estéticos. Neste sub-capítulo, encontra-se informação acerca de possíveis soluções para este problema, nomeadamente a utilização de HALS, antioxidantes, UVA (UV Absorbers), pigmentos, grafeno e carbonização da superfície da cortiça.

- **HALS**

O efeito protetor conferido pelos HALS baseia-se no seu modo de ação na presença de radicais livres. Este modo de ação é explicado pelo ciclo de Denisov - Figura 2-5 [17]. Ao estarem expostos ao oxigénio e radiação ultravioleta, os HALS reagem e formam-se radicais $\text{NO}\cdot$. Os radicais $\text{NO}\cdot$ vão reagir com os radicais $\text{RO}\cdot$ formando um aminoéter N-OR que por sua vez interagirá com os radicais $\text{ROO}\cdot$ originando intermediários inofensivos e regenerando os radicais $\text{NO}\cdot$ nos HALS. O aspeto regenerativo dos HALS permite-lhes proteger os substratos durante períodos de tempo superiores.

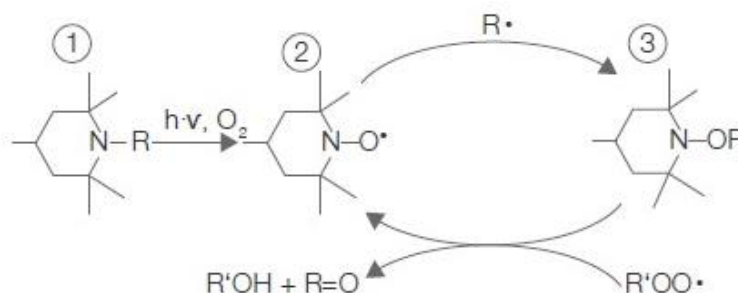


Figura 2-5 - Ciclo de Denisov (extraído de [17]).

- **UVA**

O mecanismo de proteção dos UVA consiste na absorção da radiação e subsequente transformação em calor [17]. O cromóforo do UVA vai absorver a radiação que o levará a um estado excitado, onde os seus eletrões se vão rearranjar. Ao libertar esta energia na forma de calor, o cromóforo volta ao seu estado inicial de energia - Figura 2-6. Ao contrário dos HALS, que actuam nos radicais livres já formados, os UVA impedem a formação dos mesmos. Os UVA podem ser classificados como orgânicos ou inorgânicos. Na Figura 2-6 encontram-se os

mecanismos de ação das classes BTZ (2-(2-hidroxifenil)-benzotriazol) e HPT (2-hidroxifenil-s-triazina), dois UVA orgânicos.

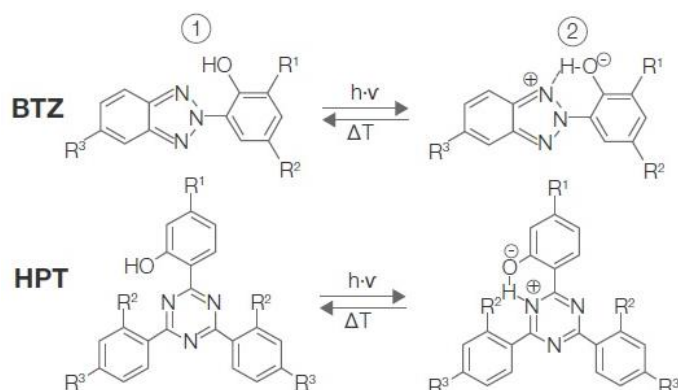


Figura 2-6 - Mecanismos de ação das classes BTZ e HPT (extraído de [17]).

• Antioxidantes

O mecanismo de ação dos antioxidantes é semelhante ao dos HALS, porém estes não se regeneram, sendo consumidos e consequentemente deixam de conferir proteção [17]. Os antioxidantes primários protegem os substratos ao doar átomos de hidrogénio a radicais livres do tipo $RO\cdot$ e $ROO\cdot$ formados durante a oxidação por via térmica. Os antioxidantes secundários actuam decompondo os $ROOH$ formados durante o processo - Figura 2-7.

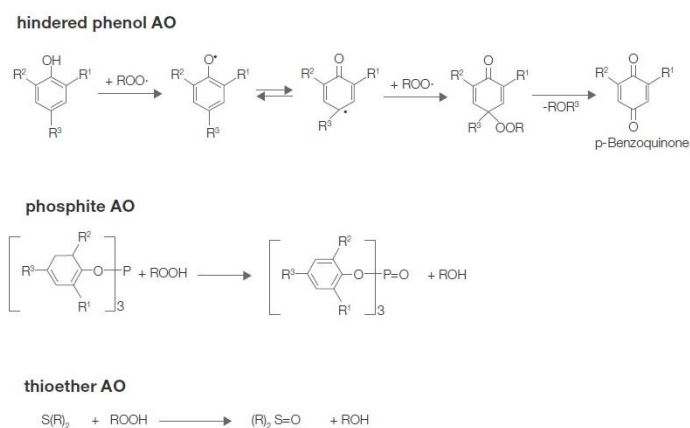


Figura 2-7 - Modo de ação dos antioxidante primários e secundários (extraído de [17]).

• Pigmentação

Stark e Matuana estudaram a utilização de pigmentos com o intuito de proteger um substrato de madeira e HDPE (*High Density Polyethylene*) e chegaram à conclusão que estes são mais eficazes nesta tarefa [20] em relação aos UVA orgânicos. O pigmento utilizado no estudo

anterior era composto por uma resina que actuava como veículo de mistura e ferrite de zinco, um UVA inorgânico.

- **Utilização de grafeno**

O grafeno é um alótropo do carbono [21] que tem sido bastante estudado graças às suas boas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, óticas, etc [22]. Qu *et al.* estudaram a utilização de grafeno em tecido de algodão como absorvedor de radiação ultravioleta, chegando à conclusão que este conseguia absorvê-la mesmo a baixas concentrações.

- **Carbonização da superfície da cortiça**

Outra forma de formar ligações de carbono-carbono na superfície da cortiça passa por quebrar as ligações entre o carbono e os heteroátomos. Segundo a literatura, pode conseguir-se esse propósito sujeitando o composto em causa a temperaturas entre os 300-600 °C [23].

2.1.5 Estratégias para a redução do aparecimento de bolhas de ar nos filmes de PVC

A inclusão de cortiça nos filmes de PVC provoca o aparecimento de bolhas nos mesmos após a sua gelificação, um fenómeno que é prejudicial na medida em que pode causar o rebentamento das lacas durante o processo de gravação ou ainda o aparecimento de fraturas resultantes da flexão do artigo.

A adição de uma camada transparente de PVC sobre a camada compacta que contém cortiça, pode impedir que a explosão dos alvéolos de cortiça e consequente expulsão de ar, danifiquem a camada de laca durante o processo de gravação. A deposição de um pigmento na superfície da cortiça pode também constituir uma barreira à expulsão de ar. Se a cortiça absorver o pigmento e/ou o solvente, tal fenómeno pode levar à expulsão do ar durante a absorção, evitando assim que este se liberte durante o processo de gelificação e gravação.

2.2 Fibras naturais

O mercado dos compósitos reforçados por fibras naturais encontra-se em expansão, com uma taxa composta de crescimento anual na ordem dos 11,2% de 2014 a 2019, sendo a indústria automóvel a principal perscrutora deste crescimento [24].

Quanto à sua classificação, as fibras podem ter origem natural ou podem ser sintetizadas pelo Homem. Dentro da categoria de fibras naturais, estas podem ter origem animal, mineral ou

celulósicas/lenhocelulósicas [26]. Dentro das fibras de origem celulósica, estas podem ser provenientes da folha, caule, semente, fruto, da madeira, entre outras.

No que diz respeito à composição química das fibras naturais de origem celulósica, estas são compostas maioritariamente por celulose, hemicelulose, lenhina e ceras [27]. Na Tabela 2-3 encontra-se a composição química das fibras naturais mais comuns.

Tabela 2-3 - Composição química de algumas fibras naturais de origem celulósica/lenhocelulósica (extraído de [27]).

Fibra	Celulose (%(m/m))	Hemicelulose (%(m/m))	Lenhina (%(m/m))	Ceras (%(m/m))
Bagaço	55,2	16,8	25,3	-
Bamboo	26-43	30	21-31	-
Linho	71	18,6-20,6	2,2	1,5
Kenaf	72	20,3	9	-
Juta	61-71	14-20	12-13	0,5
Cânhamo	68	15	10	0,8
Ramie	68,6-76,2	13-16	0,6-0,7	0,3
Abacá	56-63	20-25	7-9	3
Sisal	65	12	9,9	2

Na Tabela 2-4 estão descritas algumas propriedades físicas, como a densidade e o diâmetro, de algumas fibras naturais e fibra de vidro, bem como algumas propriedades mecânicas das mesmas. Comparando as fibras naturais à fibra de vidro podemos constatar que apesar das propriedades mecânicas das fibras naturais serem inferiores às da fibra de vidro, estas apresentam a vantagem de serem bastante mais leves [6, 28].

Tabela 2-4 - Propriedades físicas e mecânicas de algumas fibras naturais e fibra de vidro - [6, 28].

Fibra	Massa Volúmica (g/cm ³)	Diâmetro (μm)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Alongamento até à ruptura (%)
Linho	1,5	40-600	345-1500	27,6	2,7-3,2
Cânhamo	1,47	25-500	690	70	1,6
Juta	1,3-1,49	25-200	393-800	13-26,5	1,16-1,5
Kenaf	1,5-1,6	2,6-4	930	53	1,6
Ramie	1,5-1,6	0,049	400-938	61,4-128	1,2-3,8
Sisal	1,45	50-200	468-700	9,4-22	3-7
Abacá	1,5	10-30	430-760	31,1-33,6	2,9
Vidro - E	2,55	<17	3400	73	2,5-3,7

A utilização das fibras naturais em compósitos apresenta uma série de vantagens em relação ao uso dos materiais convencionais, como por exemplo as suas baixas densidades [6], não são abrasivas, são biodegradáveis e facilmente recicláveis, baixo custo e baixo consumo energético [25].

No entanto, a utilização destas matérias-primas também pode acarretar algumas desvantagens, nomeadamente as baixas temperaturas de processamento, a elevada absorção de humidade, a variabilidade nas suas propriedades físicas dada a origem natural das mesmas e principalmente a fraca compatibilidade com as matrizes poliméricas [6, 25].

2.2.1 Estratégias de compatibilização das fibras naturais à matriz polimérica

Na literatura existem algumas propostas que permitem tornar as fibras naturais mais compatíveis com a matriz polimérica onde as mesmas se vão inserir, uma vez que as fibras naturais têm tendência a ser polares e as matrizes poliméricas apolares [29]. Neste sub-capítulo estão descritas duas formas de tratamento, o tratamento com recurso a silanos e o tratamento com recurso a anidrido maleico.

- **Silanos**

Os grupos alcoxi dos silanos sofrem hidrólise na presença de humidade, resultando na formação de silanóis. Estes por sua vez reagem com os grupos hidroxilo característicos das fibras, formando ligações covalentes muito estáveis [30], que limitam o inchaço da fibra devido à absorção de humidade.

- **Anidrido maleico**

Ao invés dos outros tratamentos que visam essencialmente modificar a superfície das fibras naturais, o anidrido maleico também modifica o polipropileno que atua como matriz polimérica [30]. Desta forma, a ligação interfacial entre as fibras naturais e a matriz torna-se mais forte. O anidrido maleico é enxertado em polipropileno, e o subsequente tratamento às fibras resulta em ligações covalentes na interface.

3 Materiais e Métodos

Na TMG Automotive já se encontrava cortiça com diferentes granulometrias, bem como rolos de aglomerado de cortiça, pelo que não foi necessário proceder à aquisição destas matérias-primas. Anteriormente ao início da dissertação tinha sido encomendado um *masterbatch* de cortiça que chegou à TMG posteriormente. Um *masterbatch* é um aditivo que é encapsulado numa resina e cortado em forma de *pellets*. Em relação às fibras naturais, a TMG Automotive tinha em sua posse fibra natural kenaf. Contactou-se ainda a empresa Woodforce (SONAE) no sentido de encomendar fibra de madeira. Esta decisão baseou-se no facto que a TMG pretende receber material bio no formato de *masterbatch* e não na sua forma natural.

3.1 Incorporação de cortiça nos materiais TMG

Foram utilizados dois tipos de cortiça. Nos materiais de PVC com cortiça utilizou-se o granulado de Cortiça 1, cuja distribuição granulométrica se encontra na Tabela 3-1.

Tabela 3-1 - Distribuição granulométrica da Cortiça 1.

Distribuição granulométrica da Cortiça 1	
Crivos ASTM (mm)	% (m/m) de retidos
0,425	Máximo - 5
0,18	Máximo - 90
Fundo	Máximo - 10

Para a aplicação de cortiça em TPE (Termoplásticos Elastómeros), utilizou-se um *masterbatch* de cortiça, cujas características se encontram na Tabela 3-2.

Tabela 3-2 - Características do masterbatch de cortiça.

MB de cortiça		
Propriedades do material	Método	Resultado
<i>Melt Flow Index</i> (MFI) (g/10 min)	ISO 1133	1
Dureza (Shore A)	ASTM D2240	53
Densidade (moldado) (g/cm ³)	ASTM D792	0,92
Tensão na rotura (MPa)	ISO 527 -1/-2	1,1
Deformação na rotura (%)	ISO 527 -1/-2	389
Resistência à abrasão	DIN 53516	530

Os materiais de PVC com cortiça granulada foram produzidos através do processo de recobrimento da TMG Automotive no equipamento Werner Mathis AG. A cortiça granulada escolhida foi a Cortiça 1 e a pasta de PVC foi a 2PLDB com tonalidade cinzenta. Esta tonalidade foi escolhida pela BMW. Na Figura 3-1 encontra-se o esquema do processo de recobrimento do artigo Pelgon 39. O artigo Pelgon 39 é um material de pele artificial à base de PVC com a estrutura representada na Figura 3-2, com composições definidas pela TMG para passar o caderno de encargos da BMW.

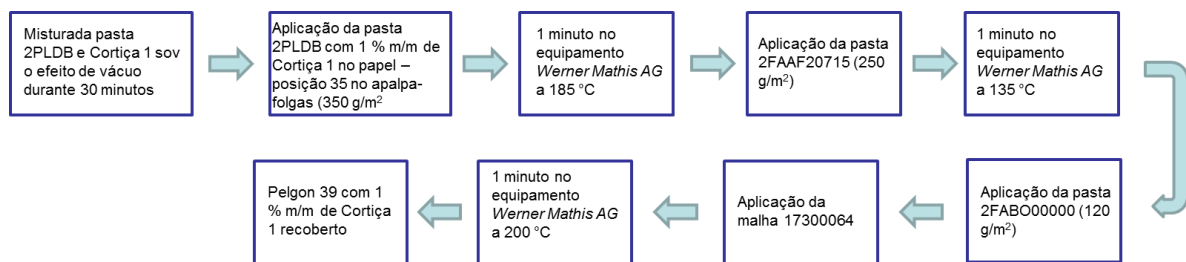


Figura 3-1 - Esquema do processo de recobrimento para a produção de Pelgon 39.

3.1.1 Proteção da cortiça do efeito da radiação UV

De forma a proteger a cortiça da radiação ultravioleta, foram seguidas diversas estratégias, nomeadamente a aplicação de um filme de proteção (*pre-skin*) e lacas com HALS e filtros UV, pigmentação da cortiça, carbonização da superfície da cortiça e utilização de grafeno.

- **Aplicação de um filme de proteção (*pre-skin*) e lacas com HALS e filtros UV**

Na dissertação de Tiago Marinho [31], chegou-se à conclusão que a cortiça aplicada em materiais de PU resistia à radiação UV. Então decidiu-se adaptar a formulação do material de PVC de modo a que este se assemelhasse o mais possível ao material de PU. Nas Figuras 3-2 e 3-3 estão esquematizadas as estruturas típicas de ambos os materiais. O cilindro M40 deposita em rotogravura cerca de 12 g/m² de laca em húmido.



Figura 3-2 - Estrutura típica dos materiais TMG de PVC.

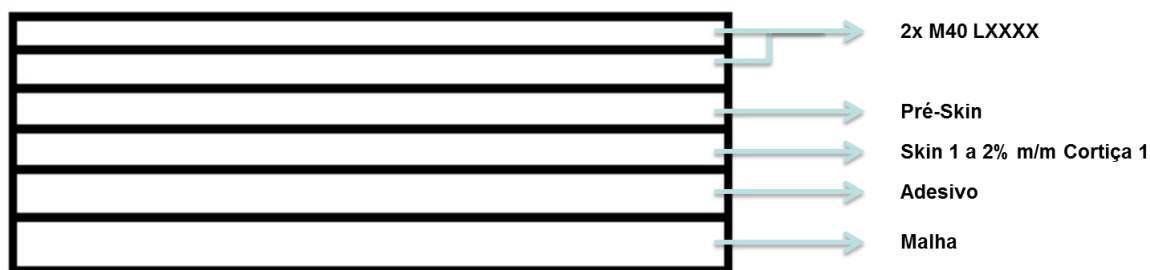


Figura 3-3 - Estrutura típica dos materiais TMG de PU.

Como se pode observar, nos materiais de PU existe uma camada compacta, denominada *pre-skin*, aplicada entre a laca e a camada que contém cortiça, bem como se observam diferenças entre as lacas aplicadas. Decidiu-se aplicar no material de PVC a mesma camada protetora (*pre-skin*) existente no material de PU, de forma a perceber se este confere alguma proteção à radiação UV. Na sua formulação, para além de outros estabilizantes, o *pre-skin* contém 0,6 PHR (*parts per hundred parts of resin*) do HALS 1. Na Figura 3-4 está esquematizado o processo de recobrimento da camada de *pre-skin*, que será aplicada antes do processo descrito na Figura 3-1.



Figura 3-4 - Esquema do processo de recobrimento da camada *pre-skin*.

Em relação às lacas, decidiu-se aplicar três lacas diferentes. A LXXXX que contém 0,18 g/m² do HALS 2, um HALS com propriedades de absorvedor UV; a laca L1062 que contém 0,8 g/m² do mesmo HALS e; a laca L1089, própria para materiais com tonalidade mais clara, com o intuito de avaliar a eficácia de cada uma no que diz respeito à proteção da cortiça. De modo a testar se a aplicação de sucessivas camadas de laca confere uma proteção superior, produziram-se materiais com um número de camadas diferente. Não se alterou a formulação da camada que contém cortiça, no sentido de averiguar se seria possível resolver o problema modificando exclusivamente as camadas superiores a esta. Na Figura 3-5 encontra-se esquematizado o processo de lacagem com várias camadas de uma laca.

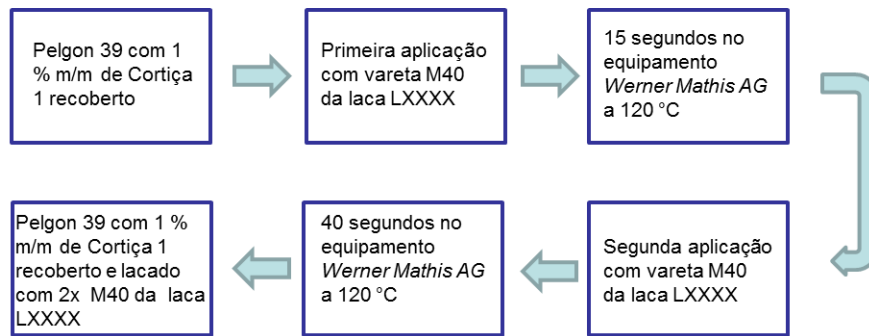


Figura 3-5 - Exemplo de um processo de lacagem com duas camadas da laca.

Produziram-se então as amostras assinaladas a cor verde na Tabela 3-3, nas quais se testou a solidez à luz. O método escolhido foi o da BMW e as amostras permaneceram 1 e 3 ciclos nestas condições.

Tabela 3-3 - Amostras produzidas pelo processo de recobrimento e lacagem testadas pela solidez à luz.

Base	Cortiça	Sem laca	L1062	LXXXX			L1089		
			1x M40	1x M40	2x M40	5x M40	1x M40	2x M40	5x M40
2PLDB	1 % m/m Cortiça 1 sem <i>pre-skin</i>								
	1 % m/m Cortiça 1 com <i>pre-skin</i>								

Com estas amostras é possível avaliar se a inclusão de um *pre-skin*, as características das lacas ou a quantidade de laca aplicada protegem a cortiça com sucesso.

- **Pigmentação da cortiça**

De forma a pigmentar a cortiça foi necessário elaborar um plano para executar esta tarefa. Na Figura 3-6 encontra-se esquematizado o processo genérico de pigmentação da cortiça.

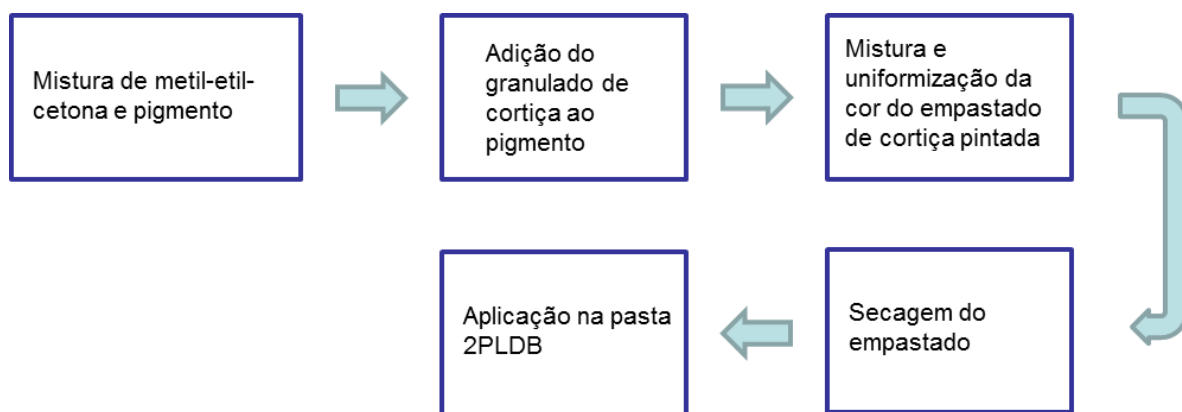


Figura 3-6 - Esquema do processo genérico de pigmentação de cortiça

- **Carbonização da superfície da cortiça**

No sentido de se proceder à carbonização da superfície da cortiça, utilizou-se um forno programável e com atmosfera controlada na FEUP. Utilizaram-se duas amostras de cortiça aglomerada 201501112. Após a preparação da amostra e montagem da instalação experimental, ajusta-se o caudal de N_2 para o valor pretendido durante 30 minutos, com o intuito de eliminar a presença de O_2 do interior da câmara. Seguidamente programou-se o forno para a temperatura desejada com a rampa de aquecimento pretendida, bem como o tempo a que a amostra irá permanecer à temperatura estipulada. Após a programação destes parâmetros, pode dar-se início ao ensaio. Nos ensaios realizados, ajustou-se o caudal de N_2 para 50 mL/min, e as temperaturas para 250 °C e 270 °C. Em ambos os ensaios utilizou-se uma rampa de aquecimento de 4 °C/min e as amostras permaneceram durante 15 minutos sob a influência das temperaturas acima descritas. Após o processo de carbonização, analisaram-se as amostras por FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) com o intuito de compreender se existiu de facto a quebra de ligações (ver Figura 6-1 em anexo), e monitorizar que tipo de ligações se quebrariam. De forma a testar a eficácia desta técnica em proteger a cortiça, selecionaram-se três amostras, conforme a Figura 3-7, e testou-se a solidez à luz das mesmas. Estas amostras foram testadas durante 12 horas segundo o método da BMW, porém o equipamento avariou e decidiu-se colocar as mesmas noutra câmara UV, seguindo o método da Toyota, durante 400 horas.

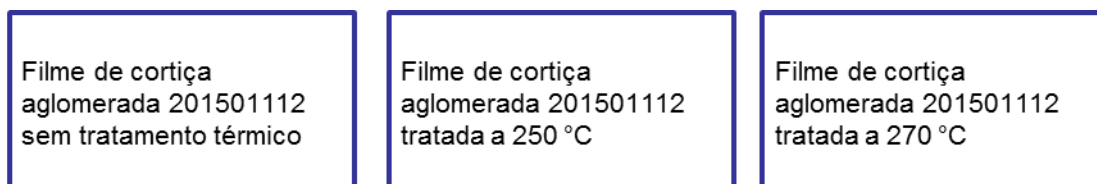


Figura 3-7 - Esquema de amostras de cortiça aglomerada sujeitas ao teste de solidez à luz.

- **Utilização de grafeno**

Foi aplicada uma dispersão de grafeno em isopropanol, com o auxílio de uma pistola de spray, na superfície das amostras representadas pela Figura 3-8. Inicialmente preparou-se a dispersão-mãe de grafeno/isopropanol com a concentração de 0,5 mg/g. A partir desta, prepararam-se outras dispersões de forma a que a concentração na superfície ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) diferisse, no sentido de averiguar em que medida a concentração afeta a absorção da radiação UV - Tabela 3-4. Após a colocação das amostras numa placa de aquecimento, utilizou-se a pistola de spray para aplicar a dispersão sobre as amostras. Após a deposição, colocaram-se as amostras numa estufa a 120 °C para que a camada de grafeno secasse. As amostras representadas pela Figura 3-8 foram testadas à solidez à luz segundo o método da Toyota durante 400 horas.

Tabela 3-4 - Massas de dispersão-mãe e isopropanol necessárias para preparar as concentrações desejadas.

Concentração pretendida ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Massa de dispersão-mãe (g)	Massa se Isopropanol (g)
20	0,4	1
50	1	2
150	3	6

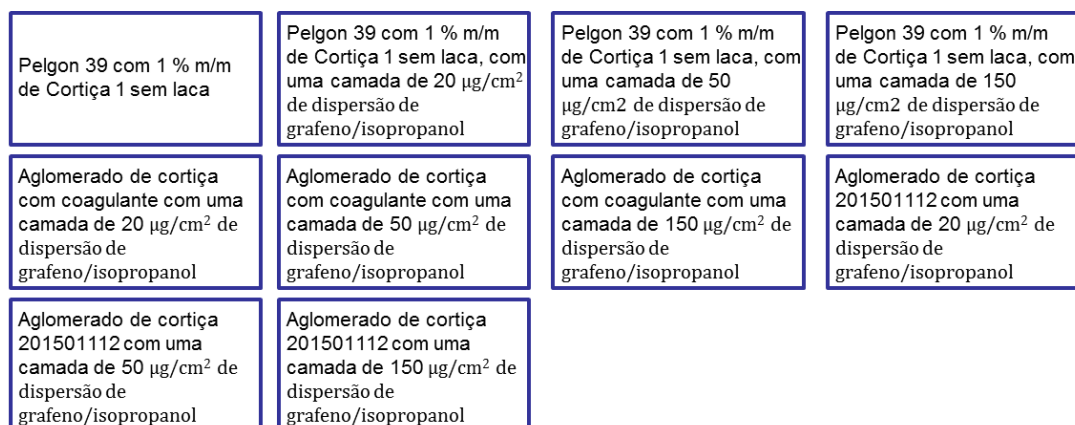


Figura 3-8 - Amostras com camada de dispersão de grafeno/isopropanol de concentração variável testadas à solidez à luz.

3.1.2 Redução do conteúdo de bolhas de ar nos filmes de PVC

- **Inclusão de uma camada protetora transparente de PVC**

No sentido de impedir o aparecimento de bolhas de ar nos filmes de PVC e consequente rebentamento das lacas durante o processo de gravação, resultante da expulsão do ar contido nos alvéolos da cortiça, decidiu testar-se a incorporação de uma película de PVC transparente. Esta camada será aplicada entre a camada de PVC que contém cortiça e as camadas de laca, conforme ilustrado na Figura 3-9. Pretendeu-se com esta adição que o ar expulso das partículas de cortiça à superfície seja contido por esta barreira e não danifique as camadas de laca.

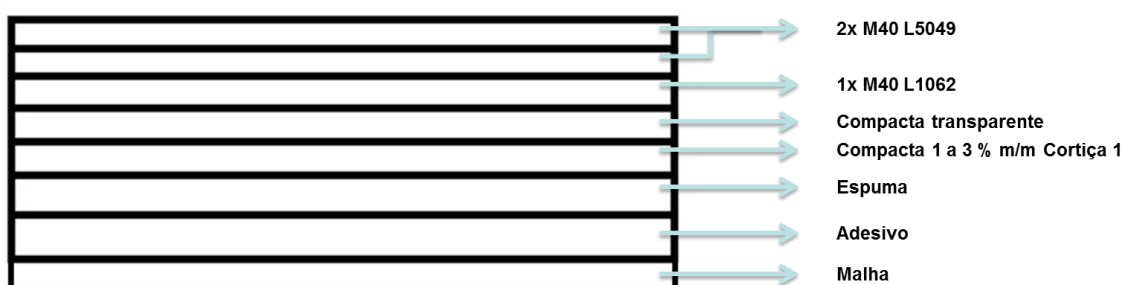


Figura 3-9 - Estrutura do material com camada transparente de PVC.

Foi feito um estudo a várias películas de PVC de forma a averiguar qual delas apresentaria a melhor transparência, bem como a influência que a adição de estabilizantes ou a sua ausência têm na transparência. Para tal realizaram-se as pastas de PVC descritas na Tabela 3-5, estando assinalados a cor verde os componentes de cada pasta. A gelificação das mesmas ocorreu a 200 °C durante um minuto.

Tabela 3-5 - Formulação das pastas de PVC transparentes.

		Película transparente					
		1	2	3	4	5	6
Plastificante	X						
	A						
	B						
	C						
	D						
PVC	1						
	2						
	3						

- **Grânulos negros na cortiça**

Da dissertação de Alberta Mendes, sabe-se que no granulado de cortiça existem grânulos com tonalidade mais escura [15]. Após a gelificação das pastas de PVC, nas imediações destes grânulos, o efeito da incorporação de bolhas de ar era significativamente mais visível - Figura 3-10.

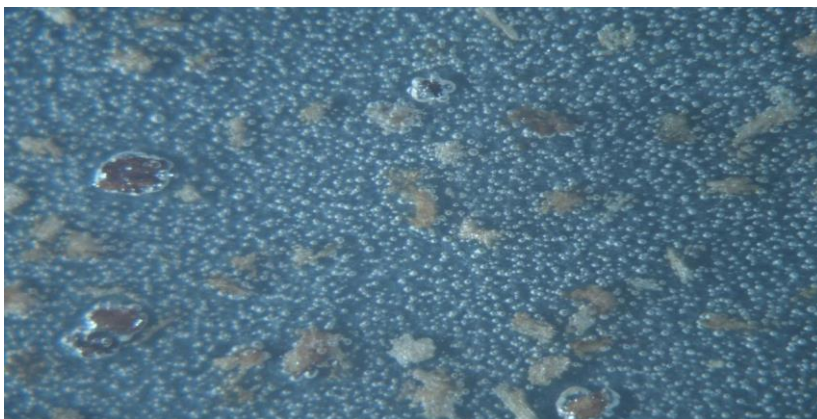


Figura 3-10 - Fotografia de microscópio ótico do filme de cortiça com sistema de estabilização (extraído de [15]).

Decidiu-se então proceder à separação manual destes grânulos negros e realizar testes de SEM (*Scanning Electron Microscopy*) e TGA (*Thermogravimetric Analysis*) aos mesmos, bem como ao grânulos de cortiça branca, de forma a perceber as diferenças entre os mesmos.

3.1.3 Incorporação de cortiça em termoplásticos elastómeros (TPE)

A incorporação de cortiça em TPE foi levada a cabo pelo processo de extrusão numa mini-extrusora de mono-fuso - Figura 3-11.

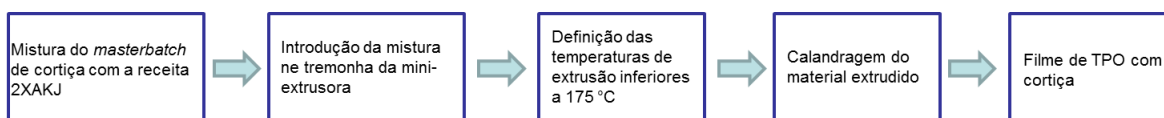


Figura 3-11 - Esquema do processo de extrusão para a produção de filmes de TPE com cortiça.

O *masterbatch* de cortiça foi introduzido na receita da TMG 2XAKJ em quantidades variadas, de modo a avaliar a sua extrusão e aproximar o efeito estético ao do material de PVC - Tabela 3-6.

Tabela 3-6 - Composição das amostras de cortiça em TPE.

Componentes	Amostra		
	1	2	3
Masterbatch de Cortiça (% m/m)	100	88,66	49,75
2XAKJ (% m/m)	0	9,85	49,75
Pigmento preto (% m/m)	0	1,47	0,49

A receita 2XAKJ é constituída por 75 partes de um TPV (Termoplástico Vulcanizado) e 25 partes de LLDPE (*Linear Low Density Polyethylene*). Após a extrusão destas receitas, co-extruiu-se a receita 3 em espuma, com e sem uma camada protetora de TPO na superfície e procedeu-se à moldagem das mesmas e à moldagem da receita 3 sem espuma e sem camada protetora.

3.2 Incorporação de fibras naturais nos materiais TMG

A inclusão de fibras naturais nos produtos TMG contemplou a utilização de kenaf, visto que foi a matéria-prima utilizada no trabalho anterior [15], e fibra de madeira. Relativamente ao kenaf, testou-se a sua incorporação em *masterbatches* diferentes, testando-se também o impacto do pré-tratamento das fibras (ver Tabela 6-1 em anexo), de forma a avaliar se a sua dispersão no filme melhoraria, conforme está descrito na Tabela 3-7.

Tabela 3-7 - Composição dos masterbatches de kenaf.

Masterbatch	Fibra	(%) de fibra	Matriz
1	Kenaf pré-tratado	10	TPO
2	Kenaf não tratado	10	TPO
3	Kenaf não tratado	10	LLDPE

Teria sido interessante fabricar um *masterbatch* de LLDPE e kenaf tratado. Porém, devido à escassez de matérias-primas para efetuar o tratamento, este não foi produzido. Na Tabela 3-8 encontra-se descrita a composição das receitas de fibras naturais extrudidas.

Tabela 3-8 - Composição das receitas de fibras naturais.

Receitas	Componentes				
	Masterbatch kenaf tratado em TPO (% m/m)	Masterbatch kenaf não tratado em TPO (% m/m)	Masterbatch kenaf não tratado em LLDPE (% m/m)	Fibra kenaf não tratada (% m/m)	TPO (% m/m)
1	10	-	-	-	90
2	-	10	-	-	90
3	-	-	10	-	90
4	-	-	-	1	99

Na Tabela 3-9 encontra-se a composição das receitas de fibras de madeira Wood 1.

Tabela 3-9 - Composição das receitas de fibra de madeira.

Receitas	Componentes		
	Masterbatch fibra de madeira Wood 1 (% m/m)	TPO (% m/m)	2XAKJ (% m/m)
5	3	97	-
6	3	-	97

Os dois conjuntos de receitas foram extrudidos num processo semelhante ao descrito pela Figura 3-11, a temperaturas inferiores a 200 °C, e moldados.

3.3 Outros ensaios realizados

Para além dos ensaios realizados, acima descritos, foram ainda executados os seguintes:

3.3.1 Scanning electron microscopy (SEM)

Este teste foi utilizado para compreender as diferenças morfológicas entre os grânulos de cortiça mais escuros e os grânulos mais claros. Estes testes realizaram-se no CEMUP, em colaboração com a Associação Rede Competência em Polímeros.

3.3.2 Thermogravimetric Analysis (TGA)

Na presente dissertação, esta técnica foi utilizada para perceber a diferença na degradação e perda de humidade, entre os grânulos de cortiça com tonalidade mais escura e mais clara, bem como um possível método para determinar a qualidade da cortiça aquando da sua

recepção. Estes ensaios realizaram-se na FEUP, em colaboração com a Associação Rede Competência em Polímeros.

Na análise feita à cortiça, a temperatura inicial a que se realizou o ensaio foi de 30 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, até se atingir a temperatura final de 210°C. O gás de arraste utilizado foi o ar reconstituído K.

3.3.3 Microscopia ótica

Esta técnica foi utilizada para observar a superfície de grânulos do *masterbatch* de cortiça e *masterbatch* de fibras e para observar a presença de bolhas de ar nos filmes de PVC com cortiça. Estes ensaios realizaram-se no microscópio óptico Nikon SMZ - 2T com software, propriedade da TMG Automotive.

3.3.4 FTIR

Esta técnica foi utilizada para perceber as alterações sofridas pela cortiça após a sua carbonização. Estas análises foram realizadas no equipamento FT-IR Spectrometer Frontier, com célula de ATR Pike GladiATR Technologies com software PerkinElmer Spectrum, no laboratório da TMG Automotive. Obtiveram-se os espetros na gama de número de onda entre os 450 cm⁻¹ e os 4000 cm⁻¹, operando com 8 varrimentos, com uma resolução de 4 cm⁻¹.

3.3.5 Moldagem por vácuo

Esta técnica consiste em transformar a forma de um material com recurso à temperatura e vácuo. A amostra é aquecida até a uma temperatura à qual pode ser moldada e o efeito do vácuo faz com que esta tome a forma do molde. Após este processo, a amostra deve ser arrefecida de forma a reter a forma pretendida. Esta técnica foi aplicada a diversos filmes de TPE com cortiça e fibras naturais à temperatura de 140 °C, de forma a avaliar potenciais problemas na sua moldagem.

3.3.6 Solidez à luz

Os ensaios de solidez à luz permitem simular o envelhecimento sofrido pelas amostras, caso estas se encontrassem expostas à luz solar. No presente trabalho, utilizou-se esta técnica em amostras de aglomerado de cortiça e artigos Pelgon 39 com cortiça granulada, com o intuito de avaliar a eficácia das estratégias de proteção da cortiça que foram levadas a cabo. Estes ensaios realizaram-se nos equipamentos da TMG Automotive, Atlas Xenotest Alpha + para as condições da BMW e Atlas Ci35A para as condições da Toyota. Para as condições da BMW, as amostras podem sofrer envelhecimento durante um ciclo com a duração de 69 horas (DIN EN ISO 105 B06) ou três ciclos, o que corresponde a 190 horas (DIN EN ISO 20 105-A02). Para as condições da Toyota, o método tem a duração de 400 horas (TSL 0601G 5.5).

3.3.7 Transmitância

Este ensaio foi realizado na Universidade do Minho. Para cada comprimento de onda, o equipamento regista a fração de luz que atravessa o material por subtração ao feixe original, resultando no espectro de transmitância da amostra. As amostras consistiram em filmes das lacas L1062 2x M40, L1062 5x M40, L1089 5x M40 e LXXXX 5x M40.

3.3.8 Medição da espessura das lacas

A ordem de grandeza da espessura das lacas situa-se nos micrometros, e como o corte das amostras para medir a espessura das mesmas no microscópio adulteraria a sua espessura, recorreu-se a um medidor de espessuras Phynyx Surfix. Para realizar a medição da espessura de um filme, deve colocar-se a amostra entre uma chapa de um metal para o qual o aparelho se encontra calibrado, como por exemplo o ferro, e a sonda do aparelho. Realizaram-se medições de espessura aos filmes das lacas L1062 2x M40, L1062 5x M40, L1089 2x M40, L1089 5x M40, LXXXX 2x M40 e LXXXX 5x M40 (ver Tabela 6-3 em anexo). Estas medições foram realizadas na FEUP, em colaboração com a Associação Rede Competência em Polímeros.

4 Resultados e Discussão

4.1 Cortiça

4.1.1 Proteção da cortiça do efeito da radiação UV

- ***Aplicação de um filme de proteção (pre-skin) e lacas com HALS e filtros UV***

Após os ensaios de solidez à luz durante 1 e 3 ciclos nas condições BMW, verificou-se que nenhuma das soluções testadas protegeu a cortiça da radiação ultravioleta (ver Figuras 6-3 a 6-13 em anexo). Como já foi referido anteriormente, a cortiça parecia resistir à radiação UV quando incorporada em materiais de PU. No entanto, a aproximação seguida nos artigos de PU não produziu qualquer efeito nos artigos de PVC, ou seja, a adição de um *pre-skin*, aplicação de lacas diferentes e aplicação de uma maior quantidade das mesmas não resultaram. A explicação mais pertinente para esta diferença de comportamento pode estar relacionada com a tonalidade dos artigos de PU e de PVC testados. O artigo de PVC, como já foi referido, era de tonalidade cinzenta clara, então, a perda de cor da cortiça provocada pela radiação UV será mais perceptível. Como o artigo de PU era de cor cinzenta escura, mesmo após o esbranquiçamento da cortiça, esta continua a ser visível, dando a ideia que a cortiça resistiu ao efeito da radiação UV. A ineficácia na proteção da cortiça por parte dos absorvedores UV e HALS poderá ser explicada pela localização onde os HALS foram aplicados. Como já foi referido, estes foram aplicados nas lacas (camada superior à camada que contém cortiça) e não na própria cortiça.

- ***Carbonização da superfície da cortiça***

Após os ensaios de solidez à luz realizados, constatou-se que nenhuma delas resistiu ao efeito da radiação ultravioleta (ver Figura 6-14 em anexo). Tal facto pode ser explicado pela superfície da cortiça não ter sido suficientemente carbonizada, no entanto, a exposição da cortiça a temperaturas mais elevadas durante períodos de tempo maiores fará com que esta escureça dramaticamente, resultando na impossibilidade desta poder ser incorporada nos materiais da TMG, devido ao seu aspeto. Da análise ao espectro de infravermelho (ver Figura 6-1 em anexo), pode comprovar-se que com o efeito da temperatura houve quebra de ligações, nomeadamente as ligações C-H, C-O e C=O.

- **Utilização de grafeno**

A utilização de grafeno como forma de proteger a cortiça também não teve êxito, uma vez que a cortiça, em todas as amostras, acabou por perder a sua cor natural (ver Figuras 6-15 a 6-17 em anexo). Com a utilização de grafeno pretendia-se que este absorvesse a radiação UV, mantendo a cor do substrato, no entanto, o grafeno não parece absorver radiação UV suficiente para que esta não altere a cor da cortiça. A adição de grafeno vai alterar a cor do artigo. A adição de uma camada de grafeno com concentrações superiores aos $150 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ não é viável, uma vez que com esta concentração, a alteração de cor já não é aceitável.

- **Pigmentação da cortiça**

- **Primeira experiência de pigmentação**

Inicialmente testou-se o pigmento em pó Azul 1 com o intuito de contrastar com a cor natural da cortiça, de modo a ser mais perceptível se a pigmentação consegue protegê-la da radiação UV. O procedimento encontra-se esquematizado na Figura 4-1.

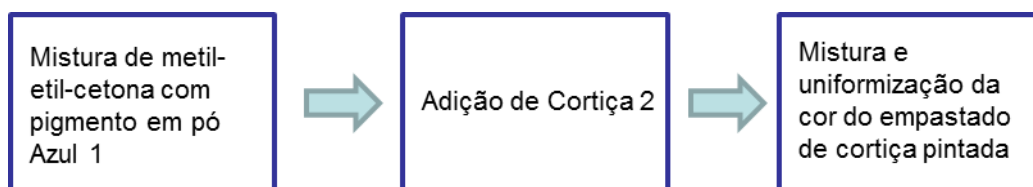


Figura 4-1 - Esquema do processo de pigmentação inicial.

Esta experiência não se revelou eficaz, visto que com o passar do tempo, o pigmento apresenta a tendência para sedimentar no fundo do recipiente, separando-se do solvente, fazendo com que a tintura da cortiça resultasse num tom indesejável.

- **Segunda experiência de pigmentação**

Foi seguido procedimento anterior, em que o solvente foi substituído por um plastificante na dispersão do pigmento Azul 1. Introduzindo-se uma etapa de filtração e secagem da cortiça pintada, culminando na sua adição à pasta 2PLDB, como se pode constatar na Figura 4-2.

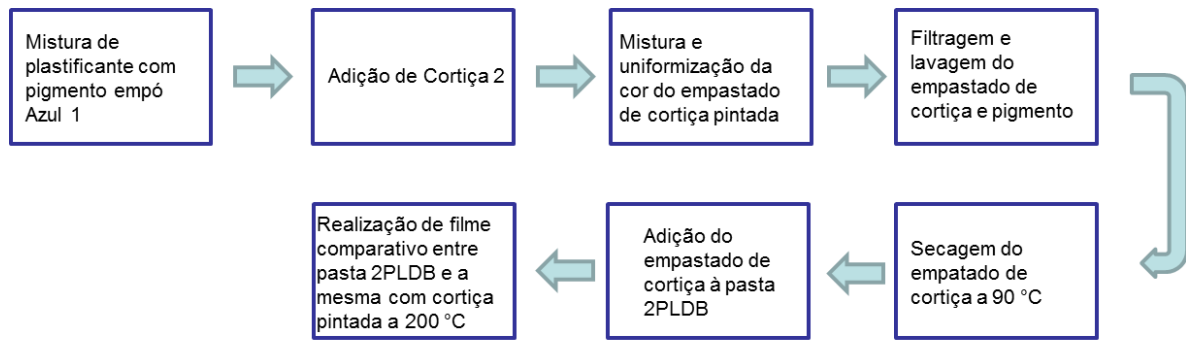


Figura 4-2 - Esquema do processo de pigmentação através do procedimento da experiência 2.

Aquando da adição do empastado de cortiça à pasta 2PLDB foi possível observar que o pigmento tingia a pasta, revelando que o plastificante ainda não tinha secado completamente. Este efeito foi ainda mais pronunciado quando se procedeu à agitação desta nova pasta de modo a dispersar a cortiça. No final, a pasta 2PLDB que originalmente apresenta uma tonalidade cinzenta, acabou por ficar com um tom azulado. Esta migração do pigmento para a pasta é mais perceptível quando se realizou o filme comparativo. Assim sendo, este procedimento não pode ser levado a cabo visto que altera a tonalidade original da pasta.

▪ Terceira experiência de pigmentação

Nesta experiência, utilizou-se o pigmento de base aquosa Azul 2, que já se encontrava disperso num veículo de mistura. Na Figura 4-3, o procedimento está descrito em detalhe.

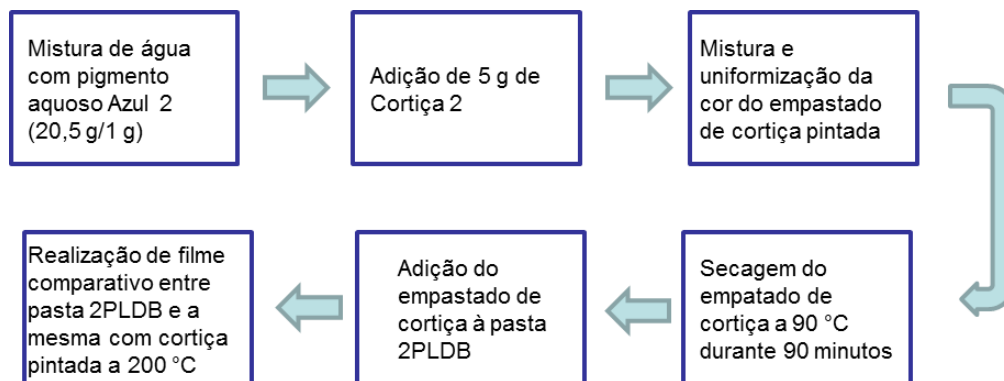


Figura 4-3 - Esquema do processo de pigmentação através do procedimento da experiência 3.

Com este pigmento, aquando da adição da cortiça pintada à pasta 2PLDB e subsequente mistura, não se verificou nenhuma alteração à cor da pasta 2PLDB. Este fenómeno pode ser explicado pelo facto da cortiça pintada estar seca. No entanto, aquando da realização do filme comparativo o problema da formação de bolhas de ar parece ter piorado, o que pode

ser explicado pela presença de humidade resultante da adição de água ao pigmento. Desta forma, decidiu-se secar a cortiça durante um período de tempo mais prolongado, nomeadamente durante 17 e 21 horas, a 90 °C. Esta secagem mais prolongada não surtiu qualquer efeito na tentativa de resolução do problema. No passo seguinte, a cortiça foi secada durante 15 horas a 120 °C e procedeu-se à mistura sob o efeito de vácuo durante 15 minutos. O processo de vácuo mitigou o problema, porém não o resolveu completamente, visto que ainda se pode observar a presença de algumas bolhas de ar no filme. Uma explicação mais pertinente para o facto de existirem bolhas de ar na pasta, prende-se com o facto de que quando a cortiça está a secar forma alguns aglomerados, que naturalmente aprisionam alguma massa de ar no seu interior. Então, quando se dá a mistura da cortiça na pasta, estes aglomerados vão-se desfazer e consequentemente ocorrerá a libertação do ar no seu interior. É então indispensável a realização do processo de vácuo após a mistura da cortiça pigmentada na pasta.

▪ Quarta experiência de pigmentação

Nesta formulação, decidiu-se adicionar uma quantidade de pigmento superior à quantidade adicionada previamente. Esta decisão baseou-se no facto que após a cortiça estar seca, notam-se diferenças de pigmentação nos grânulos da mesma. Com esta quantidade conseguiu-se uma tonalidade uniforme na totalidade da amostra. Como nesta formulação o pigmento utilizado para tingir a cortiça era de base solvente, adicionou-se MEK (metil-etil-cetona), sendo o tempo necessário para secar a cortiça inferior. Nesse sentido, tal como está descrito no diagrama anterior, procedeu-se à secagem da cortiça durante 60 minutos, prolongando-se o tempo de mistura sob o efeito de vácuo para os 20 minutos - Figura 4-4.

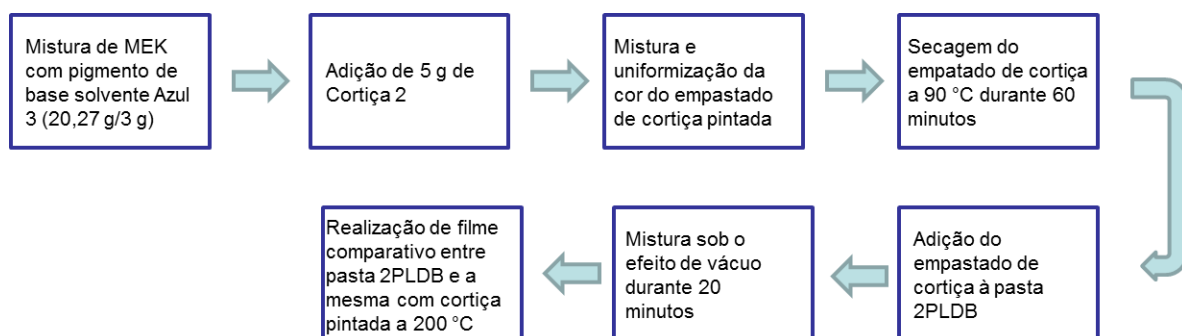


Figura 4-4 - Esquema do processo de pigmentação através do procedimento da experiência 4.

▪ Quinta experiência de pigmentação

Como os resultados obtidos nas experiências anteriores se mostraram satisfatórios, decidiu-se aproximar o aspecto desta experiência ao aspecto do artigo Pelgon 39 com cortiça. Então alterou-se o tipo de grânulo de cortiça para a Cortiça 1 e o pigmento para uma tonalidade mais semelhante à tonalidade natural da cortiça. À semelhança da experiência anterior, o pigmento utilizado para tingir a cortiça é de base solvente, no entanto decidiu-se prolongar o tempo de secagem com o intuito de garantir a secagem completa da cortiça pigmentada, conforme está descrito na figura 4-5.

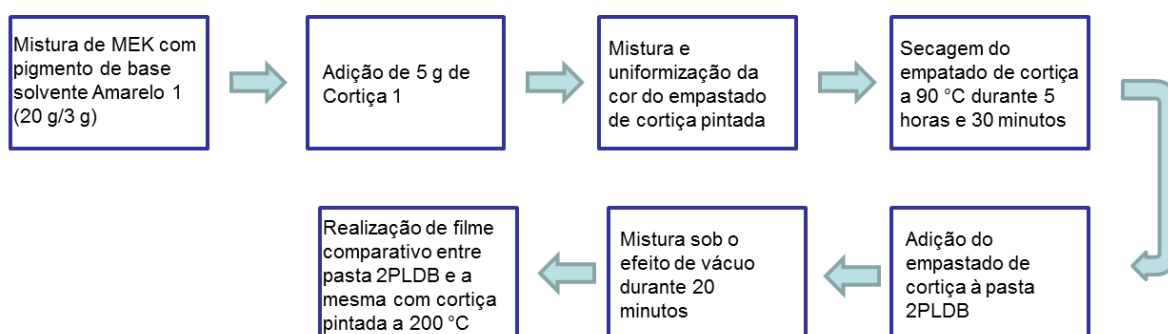


Figura 4-5 - Esquema do processo de pigmentação através do procedimento 5.

No procedimento 5, aquando da adição da cortiça pintada à pasta 2PLDB, o pigmento migrou e tingiu a pasta de PVC. Isto pode ser explicado pelo facto que durante a secagem, o recipiente que continha o empastado de cortiça encontrava-se tapado por uma malha de forma a evitar que a cortiça se dispersasse na estufa. Esta malha pode ter limitado o fluxo de calor para a cortiça resultando numa secagem ineficiente. Outra possível explicação prende-se com o facto de a quantidade de pigmento utilizada ser excessiva. Então optou-se por realizar a secagem dos empastados sem estes estarem tapados, durante um longo período de tempo (47 horas a 90°C) de modo a avaliar se uma secagem mais eficiente evita a tintura da pasta de PVC - Tabela 4-1. Com estes empastados com diferentes quantidades de pigmento e solvente, é possível avaliar em simultâneo se a quantidade de pigmento ou de solvente tem influência na tintura da pasta de PVC.

Tabela 4-1 - Estudo da quantidade dos componentes do empastado de cortiça.

Empastado	MEK (g)	Cortiça 1 (g)	Pigmento (g)
1	30	5	3
2	20	5	3
3	20	5	2
4	20	5	1

Após a secagem, adicionou-se à pasta 2PLDB os diferentes empastados da Tabela 4-1. Imediatamente após esta adição, apenas na pasta com o empastado 1 se verificou alteração da cor da mesma. Deixou-se repousar as pastas com os empastados durante 24 horas com o intuito de verificar se com o tempo o pigmento migra da cortiça para a pasta. Após este período de tempo, apenas na pasta com o empastado 1 se verificou uma alteração de cor. Desta forma, pode concluir-se que a secagem do empastado e a quantidade de solvente utilizado têm influência neste fenómeno. No sentido de averiguar se a pintura da cortiça protege da radiação ultravioleta, as amostras ilustradas pela Figura 4-6, que correspondem à adição do empastado 2 à pasta 2PLDB, foram sujeitas ao teste de solidez à luz segundo o método da Toyota (TSL 0601G 5.5) mas apenas durante 350 horas conforme a disponibilidade dos equipamentos. Estas amostras foram lacadas com uma passagem da laca L1089 com a vareta M40, seguidas de duas passagens da laca L5049 com a mesma vareta.

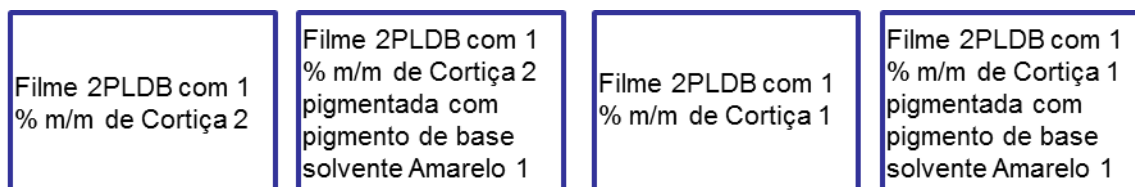


Figura 4-6 - Esquema de amostras testadas à solidez à luz.

Para se perceber em que medida a alteração nas quantidades de pigmento e solvente podem afetar a proteção da cortiça da radiação UV, testaram-se as amostras descritas na Figura 4-7 na solidez à luz durante 328 horas segundo o método da Toyota. Não se testou durante as 400 horas dada a indisponibilidade do equipamento. Não se procedeu à lacagem das amostras no sentido de perceber em que medida a pintura por si só protege a cortiça.

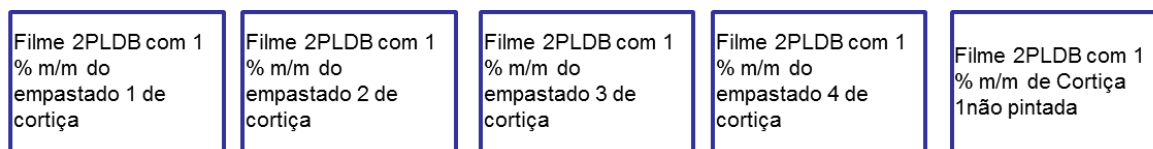


Figura 4-7 - Esquema de amostras do estudo da quantidade de pigmento e solvente testadas à solidez à luz.

Todas os filmes da pasta 2PLDB com cortiça, pintada ou não, nas experiências 2, 3, 4 e 5 foram obtidos com a utilização de um filmógrafo. Um filmógrafo é um cilindro cujas bases são retangulares e ao deslizar pelo papel, produz um filme com uma espessura constante.

Após o ensaio de solidez à luz das amostras representadas pela Figura 4-6, verificou-se que a adição de um pigmento à Cortiça 1 e Cortiça 2 fez com que estas conseguissem resistir à radiação ultravioleta, resultando na sua retenção de cor - Figuras 4-8 e 4-9.

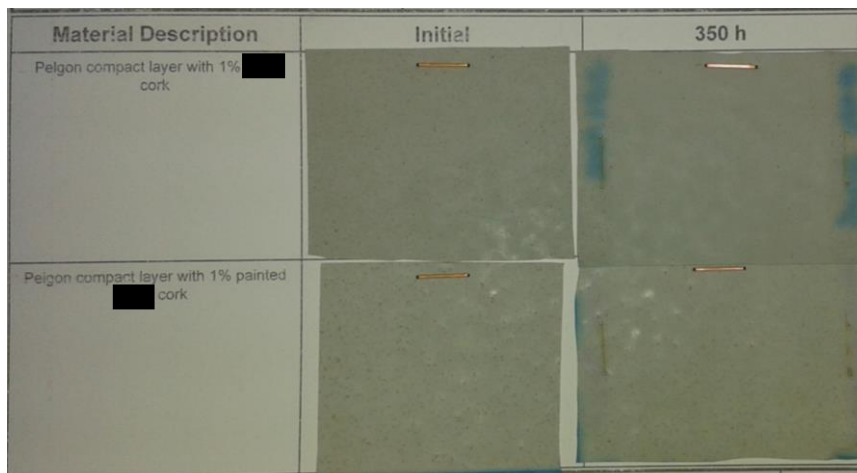


Figura 4-8 - Resultados da camada compacta 2PLDB com 1% m/m de Cortiça 1 pintada e não pintada, após o ensaio de solidez à luz

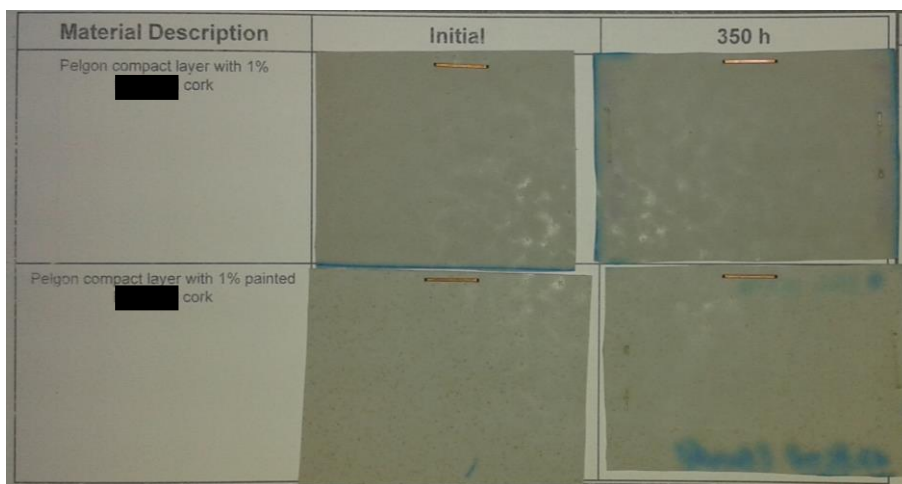


Figura 4-9 - Resultados da camada compacta 2PLDB com 1% m/m de Cortiça 2 pintada e não pintada, após o ensaio de solidez à luz

Uma vez que o pigmento utilizado é um óxido de ferro, que possui características de absorvedor UV, a sua aplicação direta na cortiça fez com que este absorvesse a radiação nela incidente.

Conforme foi referido anteriormente, a secagem eficiente da cortiça pintada e a quantidade de solvente utilizado foram os fatores preponderantes para que o pigmento não tingisse a pasta de PVC. No entanto, era pertinente perceber se a redução da quantidade de pigmento alteraria o factor de proteção da cortiça. Do ensaio de solidez à luz das amostras representadas pela Figura 4-7, constatou-se que apenas a amostra que continha cortiça não

pintada não resistiu ao efeito da radiação UV (ver Figura 6-18 em anexo), ou seja, a redução da quantidade de pigmento efetuada continuou a proteger a cortiça. Isto mostra que existe um ponto ótimo de quantidade de pigmento necessária para proteger a cortiça. Também é pertinente salientar que a ausência das camadas de laca nestas amostras não representou um efeito nefasto na proteção da cortiça.

Como os resultados obtido foram bastante positivos, decidiu-se produzir artigos Pelgon 39 com 1% m/m de cortiça pintada e não pintada, realizados lado a lado, de forma a que as condições fossem exatamente as mesmas, minimizando a ocorrência de erros experimentais, e de forma a que as suas eventuais diferenças pudessem ser identificadas mais facilmente (ver Figura 6-19 em anexo). Estas amostras foram lacadas com uma passagem da laca L1089 e duas passagens da laca L5049 com a vareta M40. Cortou-se uma amostra deste artigo e procedeu-se ao teste de solidez à luz segundo o método da BMW durante 161 horas. A amostra não completou a totalidade dos 3 ciclos devido à indisponibilidade do equipamento. Após o ensaio de solidez à luz, e conforme era esperado, a metade da amostra que continha cortiça não pintada sofreu descoloração, ao passo que a metade que continha cortiça pintada resistiu ao efeito da radiação UV - Figura 4-10.



Figura 4-10 - Resultado do artigo Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 pintada e não pintada, após o ensaio de solidez à luz

Como os resultados dos ensaios de solidez à luz realizados foram positivos, a pigmentação da cortiça apresenta-se como uma solução potencialmente viável e barata para este problema. No entanto, a secagem de quantidades industriais de cortiça pigmentada pode revelar-se um problema.

4.1.2 Redução do conteúdo de bolhas de ar nos filmes de PVC

- ***Inclusão de uma camada protetora transparente de PVC***

Não se verificaram diferenças significativas entre as várias películas, como tal, para a formulação dos artigos descritos pela Tabela 4-2, utilizaram-se apenas as películas 5 e 6, visto conterem mais estabilizantes. A produção destes artigos realizou-se através do processo de recobrimento no equipamento *Werner Mathis AG*. A adição desta nova camada vai

interferir com o processo de recobrimento da TMG, uma vez que o artigo teria de passar mais do que uma vez no processo de recobrimento. Assim, na amostra 3 retirou-se da formulação a espuma adesiva de forma a que esta formulação se adeque ao processo.

Tabela 4-2 - Formulação das amostras com película protetora.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Camada transparente	6	5	5
Compacta com 1 % m/m Cortiça 1	350 g/m ² ; 185 °C; 1 min.	350 g/m ² ; 185 °C; 1 min.	350 g/m ² ; 185 °C; 1 min.
Espuma	250 g/m ² ; 135 °C; 1 min.	250 g/m ² ; 135 °C; 1 min.	220 g/m ² ; 135 °C; 1 min.
Espuma adesiva	120 g/m ² ; 200 °C; 1 min.	120 g/m ² ; 200 °C; 1 min.	-
Malha	SIM	SIM	SIM

Estas amostras foram lacadas com uma passagem da laca L1089 com a vareta M40, seguidas de duas passagens da laca L5049 com a mesma vareta. Finalizado o processo de lacagem, as amostras seguiram para o processo de gravação na máquina de gravação piloto, de forma a perceber se a expulsão do ar contido na cortiça danificava as camadas de laca. O processo de gravação ocorre por ação da temperatura e pressão, recorrendo a um cilindro com o contrarelevo pretendido. No processo da TMG, as temperaturas encontram-se entre os 190 °C e os 220 °C, temperaturas estas que são suficientes para provocar a degradação da cortiça.

Após a gravação das amostras descritas pela Tabela 4-2 verificou-se que em todas elas ocorreu o rebentamento das lacas, pelo que a adição de uma camada protetora transparente de PVC não teve sucesso em resolver ou mitigar o problema (ver Figuras 6-20 a 6-22 em anexo). Uma explicação para este fenómeno pode estar relacionada com a espessura da camada transparente não ser suficiente para impedir que a expulsão do ar contido na cortiça danifique a camada de laca.

- **Pigmentação da cortiça**

Aproveitando os ensaios realizados de pigmentação da cortiça com a finalidade de a proteger da radiação UV, foi possível estudar também se a absorção do pigmento e/ou solvente, ou a formação de uma camada de pigmento sobre a superfície da cortiça reduziram a formação de bolhas de ar nos filmes de PVC. Da realização dos artigos Pelgon 39 com 1 % m/m de

cortiça pintada e não pintada recobertos lado a lado, foi possível observar que a pintura da cortiça reduziu a quantidade de bolhas de ar formadas (ver Figura 6-19 em anexo).

- **Grânulos negros na cortiça**

Após a separação manual dos grânulos de cortiça com tonalidade mais escura dos de cortiça mais clara e respetiva análise TGA, chegou-se à conclusão que os grânulos de cortiça mais escura perdem mais massa com a influência da temperatura quando comparados com os grânulos de cortiça mais clara - Figura 4-4.

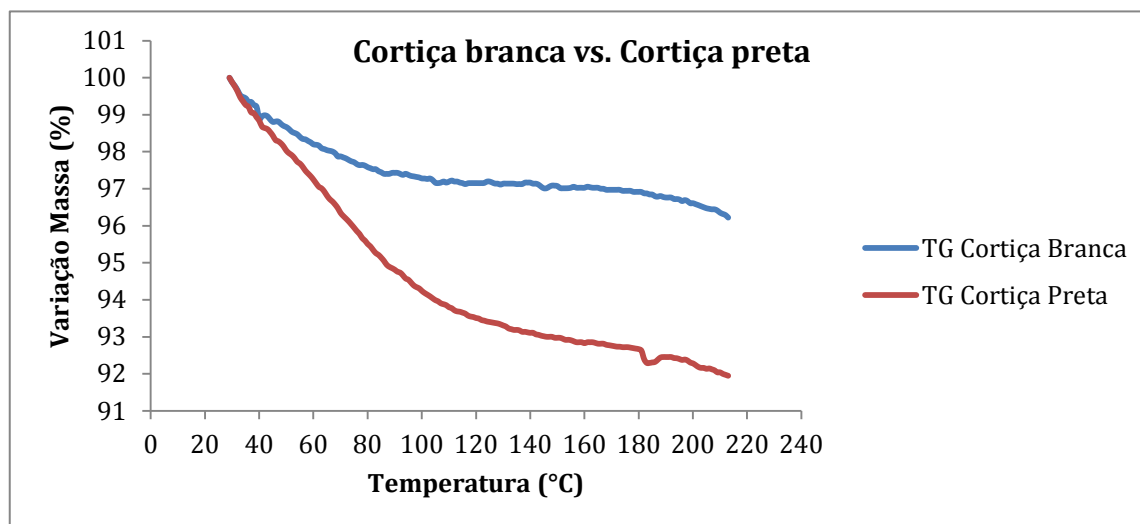


Figura 4-11 - Resultados da análise TGA aos grânulos de cortiça branca e cortiça preta

Como já foi referido, os grânulos de cortiça preta apresentam maior perda de massa para a mesma temperatura que os grânulos de cortiça branca. Tal diferença pode indicar que estes dois tipos de grânulo podem não ser cortiça. Tal hipótese foi suportada após a análise SEM efetuada aos dois tipos de grânulo - Figura 4-5.

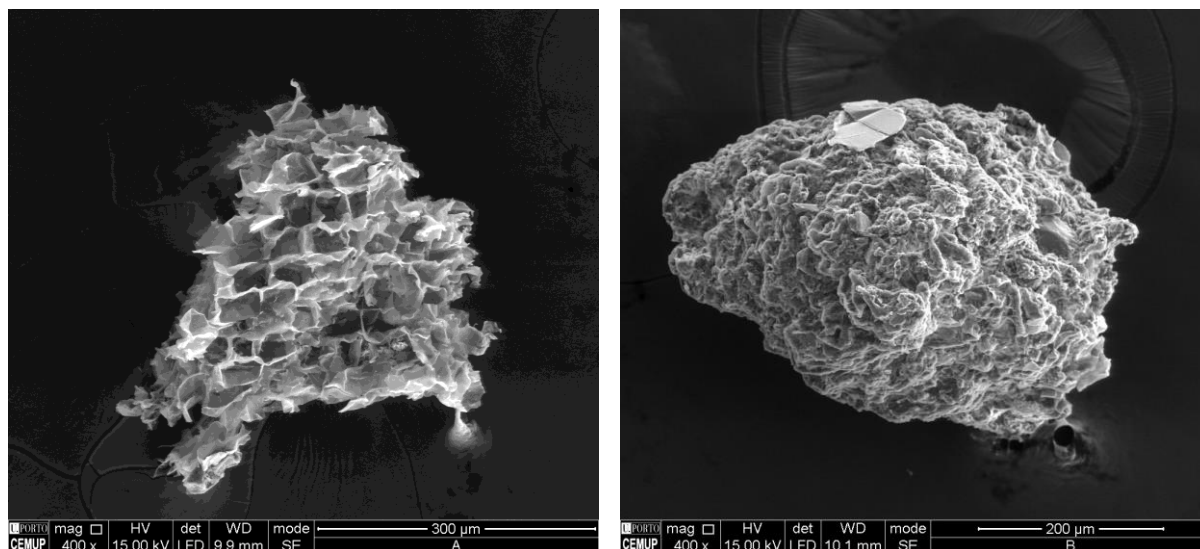


Figura 4-12- Estrutura dos grânulos de cortiça branca (esquerda) e cortiça preta (direita)

Na figura 2-2 podemos visualizar o aspeto típico da cortiça, então, por comparação com essa estrutura conclui-se que os grânulos pretos não são cortiça, podendo ser partículas da costa do sobreiro.

Uma vez que a presença destes grânulos negros representa um problema, foi pertinente procurar técnicas que pudessem quantificar a percentagem mássica ou número de grânulos negros por unidade de área, de modo a elaborar-se uma ficha técnica com a finalidade de controlar a qualidade do granulado enviado pelo fornecedor, bem como possíveis formas de proceder à redução do conteúdo destes no granulado de Cortiça 1.

- ***Separação manual***

Através do processo de separação manual, foi possível estimar a percentagem mássica dos grânulos pretos no granulado de Cortiça 1. Para tal pesou-se 0,3g de granulado de Cortiça 1 e procedeu-se à separação dos grânulos negros. Após o término deste processo, pesou-se a massa de grânulos pretos e estes representam cerca de 10% do peso do granulado. Esta técnica para além de ser extremamente morosa, pode acarretar os erros experimentais associados à pesagem e o erro do técnico que executa a separação, logo não é viável controlar o conteúdo de grânulos negros através desta técnica. Durante a realização desta tarefa, constatou-se que os grânulos negros parecem possuir uma densidade superior aos grânulos brancos, revelando que pode existir a possibilidade de se proceder à separação com recurso a técnicas que efetuam separações com recurso à diferença de densidade de dois ou mais materiais. No entanto, não se procedeu à determinação da densidade dos grânulos pretos e brancos, uma vez que a quantidade de amostra necessária demoraria um período de tempo extremamente elevado, na ordem das semanas.

- ***Separação com recurso à gravidade, em água***

Outra técnica testada para separar e contabilizar os grânulos negros consistiu em dispersar uma pequena quantidade de granulado de Cortiça 1 numa tina contendo água. Como já foi referido, a densidade dos grânulos negros aparenta ser maior do que a dos grânulos brancos, então era esperado que ao entrar em contacto com a água, os grânulos negros de cortiça afundassem enquanto que os grânulos brancos se mantivessem à superfície da água. Tal não aconteceu, já que tanto os grânulos pretos como os brancos acabam por afundar (ver Figura 6-23 em anexo). Assim, a separação e contabilização dos grânulos negros através desta técnica é uma impossibilidade.

▪ **Quantificação de grânulos negros com recurso a software de tratamento de imagem**

A quantificação de grânulos negros com recurso a software de tratamento de imagem representaria uma forma expedita de proceder a esta tarefa. Para tal seria necessário capturar uma imagem com recurso a um microscópio e proceder ao seu tratamento com o *software* de tratamento de imagens *ImageJ*, um *software* de acesso livre. Com o intuito de testar se este *software* realizaria a tarefa com rigor, desenhou-se uma imagem na aplicação *Paint* do *Windows* com círculos de diferentes tonalidades e tratou-se a imagem com o *software* referido de modo a eliminar os grânulos de tonalidade mais clara e contar os grânulos pretos, seguindo os passos encontrados num portal da internet [32] (ver Figura 6-24 em anexo). O programa conseguiu realizar esta tarefa com sucesso pelo que se procedeu à captura de uma imagem verdadeira do granulado de Cortiça 1 (ver Figura 6-25 em anexo). No entanto, o tratamento de imagens verdadeiras torna-se difícil, uma vez que estas contêm sombras, facto que interfere na contagem das partículas. Este método torna-se inviável uma vez que com imagens ao microscópio, a quantidade de cortiça utilizada não representa a realidade, uma vez que existe a forte possibilidade da amostra conter exclusivamente grânulos brancos. Com uma imagem de menor resolução, de modo a superar a dificuldade acima referida, a identificação dos grânulos pretos por parte do utilizador torna-se muito difícil.

▪ **Controlo da qualidade da cortiça com recurso a TGA**

Uma vez que se conhecem as curvas de degradação dos grânulos de cortiça branca e preta, seria de esperar que a curva de degradação do granulado de Cortiça 1 estivesse algures entre estas duas. Posto isto, pensou-se em utilizar esta técnica como forma de controlar a qualidade da Cortiça 1 enviada pelo fornecedor. No entanto chegou-se à conclusão que a quantidade de cortiça que iria ser testada não representaria a realidade, uma vez que existe a forte possibilidade da amostra testada conter exclusivamente grânulos brancos. Deste modo, poderá ser necessário um estudo de repetibilidade do método, bem como aumentar a quantidade de amostra testada. Assim sendo, não se testou esta técnica como forma de controlo da qualidade da cortiça recebida.

4.1.3 Incorporação de cortiça em termoplásticos elastómeros (TPE)

Após a extrusão das receitas descritas na Tabela 3-6 chegou-se à conclusão que nenhuma delas se aproximava esteticamente ao artigo de PVC. Isto deve-se ao facto de a cortiça utilizada para produzir o *masterbatch* ser de granulometria superior ao da Cortiça 1. No que

diz respeito à facilidade de extrusão das mesmas, apenas a receita 3 é extrudida sem a ocorrência de problemas (ver Figura 6-28 em anexo), uma vez que as receitas 1 e 2 não possuem integridade na zona lateral (ver Figuras 6-26 e 6-27 em anexo). Dos testes de moldagem, os artigos com espuma não se rasgaram, no entanto verifica-se que a cortiça revela alguma falta de adesão ao material, sendo este fenómeno mais perceptível no filme com a camada protetora (ver Figuras 6-29 e 6-30 em anexo). Na moldagem da receita 3 sem espuma e sem camada protetora, o filme rasgou-se completamente, revelando que a cortiça não apresenta uma boa adesão à receita 2XAKJ, ou então a quantidade de masterbatch de cortiça encontra-se em demasia (ver Figura 6-31 em anexo).

4.2 Incorporação de fibras naturais nos materiais TMG

A extrusão das receitas que continham fibra de kenaf, descritas pela Tabela 3-8 revelou-se extremamente difícil. Seria de esperar uma melhoria na extrusão, porém nas receitas 1, 2 e 3, verificou-se que alguns *pellets* do *masterbatch* não se desfizeram completamente, resultando em aglomerados de fibras, fazendo com que o filme rasgasse nas imediações destes (ver Figura 6-32 em anexo). Foi possível observar também a presença de riscos nos filmes, resultantes do entupimento da fieira (ver Figura 6-33). Desta forma, a adição de um masterbatch de fibras naturais às receitas das TMG, não apresentou melhorias em relação à adição manual de fibras. Uma possível explicação para esta situação pode residir no facto que as fibras de kenaf são relativamente moles, podendo entrelaçar-se, e como tal formam-se aglomerados.

O mesmo não se verificou na extrusão das receitas contendo fibras de madeira Wood 1, descritas pela Tabela 3-9. Uma vez que as fibras de madeira são mais duras, será mais difícil estas entrelaçarem-se, resultando numa excelente dispersão na matriz polimérica. Na extrusão destas receitas não se verificou a existência de riscos ou zonas onde o material rasgasse (ver Figuras 6-34 a 6-35 em anexo).

Dos testes de moldagem aos filmes das receitas com a fibra natural kenaf apenas o filme produzido com a receita 1 rasgou (ver Figura 6-36 em anexo), não se verificando problemas nas restantes. Na moldagem dos filmes produzidos à base da fibra de madeira, apenas o filme 6 não se moldou eficazmente, rasgando na zona onde foi inserido o molde (ver Figura 6-37 em anexo). A explicação mais pertinente prende-se com a fraca adesão entre a fibras naturais e a matriz polimérica.

5 Conclusões

A realização desta dissertação teve como objetivo incorporar cortiça e fibras naturais nos materiais da TMG e resolução dos problemas verificados, resultantes desta adição.

Das propostas de resolução do problema da descoloração da cortiça quando exposta a radiação ultravioleta, pode concluir-se que a carbonização da cortiça, a aplicação de uma camada de grafeno sobre a camada que contém cortiça e a utilização de absorvedores de radiação UV, HALS e a adição de uma película protetora transparente de PU (*pre-skin*) também sobre a camada que contém cortiça, revelaram-se ineficazes na proteção da mesma. Apenas a estratégia que envolve pigmentar a cortiça se revelou eficaz em absorver a radiação ultravioleta, e desta forma proteger a cortiça. Esta estratégia, para além de resolver o problema de forma económica, é facilmente aplicada no processo de produção da TMG Automotive.

A partir da análise dos resultados de SEM e TGA realizados aos grânulos pretos e grânulos brancos do granulado de cortiça, chegou-se à conclusão que os grânulos pretos, que podem ser impurezas ou partículas da casca do sobreiro, são os principais responsáveis pelo problema da incorporação de ar. Das técnicas testadas para quantificar a fração mássica destes mesmos grânulos ou para os separar do granulado de cortiça, nenhuma se revelou eficaz.

A aplicação de uma película de PVC transparente como forma de reduzir a quantidade de bolhas de ar presentes nos filmes de PVC, resultantes da adição de cortiça aos mesmos, não apresentou melhorias, uma vez que a camada de laca sofreu danos com a expulsão do ar contido na cortiça durante o processo de gravação.

A pigmentação da cortiça para além de resolver o problema da descoloração da cortiça ajuda a mitigar a incorporação de ar nos filmes de PVC, fazendo desta estratégia a mais atrativa.

Da inclusão de cortiça em TPE, chegou-se à conclusão que o tipo de *masterbatch* utilizado não é o mais adequado quando a finalidade é aproximar o aspeto deste material ao aspeto do material de cortiça em PVC, uma vez que o tamanho do grânulo é substancialmente superior.

Quanto à inclusão de fibras naturais nos produtos da TMG, a extrusão de vários *masterbatches* contendo fibras naturais de kenaf não melhoraram os problemas da dificuldade de extrusão e dispersão das fibras na matriz polimérica. Apenas o *masterbatch* fibras de madeira resultou numa boa dispersão das mesmas, bem como a sua extrusão não levantou qualquer problema.

5.1 Outros trabalhos realizados

No decorrer desta dissertação, iniciou-se o contato com a empresa Woodforce, pertencente à Sonae Indústria, que resultou no envio de uma amostra de um *masterbatch* de fibras de madeira cuja implementação nos produtos da TMG foi testada. Realizou-se também uma reunião na Advanced Cyclone Systems, S.A., com o Professor Romualdo Salcedo, com o intuito de discutir a possível utilização de ciclones na separação dos grânulos pretos do granulado de cortiça.

5.2 Limitações e trabalho futuro

Quanto às limitações encontradas durante a realização desta dissertação, a principal dificuldade relaciona-se com o fator tempo, já que teria sido interessante explorar com mais profundidade as estratégias propostas para resolução dos problemas encontrados. A elevada carga de trabalho dos equipamentos do laboratório da TMG Automotive condicionou a sua utilização e limitou por vezes a quantidade de amostras que podiam ser testadas.

Quanto ao trabalho que se pode realizar no futuro de forma a aprofundar o conhecimento nesta área, propõe-se:

5.2.1 Cortiça

- Utilização de absorvedores UV orgânicos mais eficazes, como o Tinuvin 400 e Tinuvin 479 em conjunto, uma vez que os seus espectro combinados resultam numa proteção alargada no espectro UV.
- Utilização de absorvedores UV inorgânicos como os NANOBYK-3840 e NANOBYK-3820, compostos por óxido de zinco. Deve testar-se a sua adição em conjunto com os absorvedores UV orgânicos, uma vez que a literatura revela que existe uma sinergia entre ambos [33].
- Utilização de HALS mais eficientes como o Lignostab, na proximidade da cortiça.
- Otimização da quantidade de pigmento a utilizar na proteção da cortiça, com o intuito de baixar a quantidade de pigmento utilizada sem prejudicar a proteção da cortiça.
- Estudar se a redução da quantidade de bolhas de ar nos filmes de PVC foi devido à absorção do pigmento/solvente, ou devido à formação de uma camada na superfície da cortiça que atua como barreira, impedindo a expulsão do ar.
- Estudar se uma camada de PVC transparente com maior espessura reduz a quantidade de bolhas de ar incorporadas nos filmes de PVC.
- Estudar a separação dos grânulos pretos com recurso à gravidade em água, utilizando agentes surfatantes.

- Encomendar ao fornecedor de cortiça um masterbatch com um granulado de cortiça igual ao da Cortiça 1, de modo a aproximar o efeito estético.
- Adicionar granulado de Cortiça 1 diretamente na extrusão e comparar com o artigo de PVC.
- Extrusão das receitas numa extrusora de duplo-fuso, de modo a simular com mais precisão o processo de extrusão da produção.

5.2.2 Fibras Naturais

- Em semelhança ao ponto anterior, extrudir as receitas de fibras naturais e de madeira numa extrusora de duplo-fuso, pelas mesmas razões.
- Realizar testes de moldagem de receitas fibras de madeira co-extrudidas com uma espuma.
- Realizar tratamentos químicos com recurso a silanos e anidrido maleico, de forma a compatibilizar as fibras e a matriz polimérica.

Referências

- [1] - ACEA - European Automobile Manufacturers Association - Economic and Market Outlook - EU Automobile Industry - March 2015, report 1 of 4 2015
- [2] - “Produção Automóvel em Portugal” (<http://www.autoinforma.pt/producao-automovel-em-portugal.html?MIT=1>), acedido a 5 de Julho de 2015
- [3] - Análise do Sector Automóvel - Estudos da Central de Balanços , Dezembro 2013
- [4] - “Reducing Emissions from Transport” (http://ec.europa.eu/clima/policies/transport/index_en.htm) , acedido a 5 de Julho de 2015
- [5] - “Reducing CO2 Emissions from Passenger Cars” (http://ec.europa.eu/clima/policies/transport/vehicles/cars/index_en.htm) , acedido a 5 de Julho de 2015
- [6] - Koronis, G. - “Green composites: A review of adequate materials for automotive applications.” - Composites Part B Engineering, Volume 44, Issue 1, January 2013, Pages 120-127
- [7] - “DIRECTIVE 2000/53/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 18 September 2000 on end-of life vehicles” (<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:02000L0053-20130611&qid=1405610569066&from=EN>), acedido a 5 de Julho de 2015
- [8] - “Composite” - IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook, acedido a 5 de Julho de 2015
- [9] - Slides das aulas de Ciência e Engenharia dos Materiais, capítulo 15, “Materiais Compósitos”, Professor Inácio Martins
- [10] - “Materials Science and Engineering, an Introduction”- Callister, W. D., Rethwisch, D. G.
- [11] - Tomás, A. *et al.* - “Rheology of Poly(vinyl chloride) Plastisol: Effect of a Particular Non-ionic Cosurfactant”
- [12] - Fortes, M. A. *et al.* - “A cortiça,” 2004: Instituto Superior Técnico.
- [13] - Silva, M. - UTAD 2010, “Apontamentos de tecnologia dos produtos florestais: A cortiça - Suas características e propriedades” (<http://www.cifap.utad.pt/A%20cortica.pdf>), acedido a 5 de Julho de 2015

- [14] - “A cortiça: características” (<http://www.amorim.com/a-cortica/caracteristicas/>),
acedido a 5 de Julho de 2015
- [15] - Mendes, A.- “Inclusão de cortiça e fibras naturais no interior automóvel” Tese de
Mestrado, FEUP, 2015
- [16] - Hon, D. N. S. - “Weathering and Photochemistry of Wood. Wood and Cellulosic
Chemistry. 2nd Ed. Revised and Expanded”, Pp 515
- [17] - “Coatings that stay looking good” (<http://product-finder.basf.com/group/corporate/product-finder/de/literature-document:/Brand+Chimassorb-Brochure--Coatings+that+stay+looking+good+BASF+performance+additives-English.pdf>),
acedido a 5 de Julho de 2015
- [18] - “Caramelization” (<http://www.food-info.net/uk/colour/caramel.htm>),
acedido a 5 de Julho de 2015
- [19] - “Maillard reactions” (<http://www.food-info.net/uk/colour/maillard.htm>),
acedido a 5 de Julho de 2015
- [20] - Stark, N. - “Influence of photostabilizers on wood flour/HDPE composites exposed to
xenon-arc radiation with and without water spray”, Polymer Degradation and Stability 91
(2006) 3048-3056
- [21] - Tian, M. - “Robust ultraviolet blocking cotton fabric modified with chitosan/graphene
nanocomposites”, Materials Letters 145 (2015) 340-343
- [22] - Qu, L. - “Functionalization of cotton fabric at low grapheme nanoplate content for
ultrastrong ultraviolet blocking”, Carbon 80 (2014) 565-574
- [23] - Lercher *et al.* - “Environmentally appropriate degradation and disposal of heteroatom
containing compounds” United States patent 5710359
- [24] - “Global Natural Fiber Composites Market 2014-2019: Trends, Forecast and Opportunity
Analysis” (<http://www.researchandmarkets.com/reports/2881528/global-natural-fiber-composites-market-2014-2019>),
acedido a 5 de Julho de 2015
- [25] - Rowell, R. - “Utilization of natural fibers in plastic composites: Problems and
opportunities”
- [26] - Jawaaid, M., Abdul Khalil, H.P.S. - “Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid
composites: A review.” Carbohydr. Polym. 2011, 86, 1-18.
- [27] - Faruk, O. *et al.* - “Progress in Polymer Science 37” (2012) 1552- 1596
- [28] - Mohanty, A. *et al.* - “Natural fibers, biopolymers, and biocomposites” (2005) 41

- [29] - Xie, Y. *et al.* - “Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review” *Composites: Part A* 41 (2010) 806-819
- [30] - Li, X. *et al.* - “Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review” *Journal of polymers and the environment*, February 2007
- [31] - Marinho, T. - “Roadmap e sua validação para materiais lightweight e bio nos interiores automóveis” Tese de Mestrado, FEUP, 2015
- [32] - “Particle sizing using ImageJ” (<http://mesa.ac.nz/mesa-resources/technical-tutorials/particle-sizing-using-imagej/>), acedido a 5 de Julho de 2015
- [33] - Blanchard, V. - “*Color stability, for wood products during use: effects of inorganic nanoparticles*”

6 Anexos

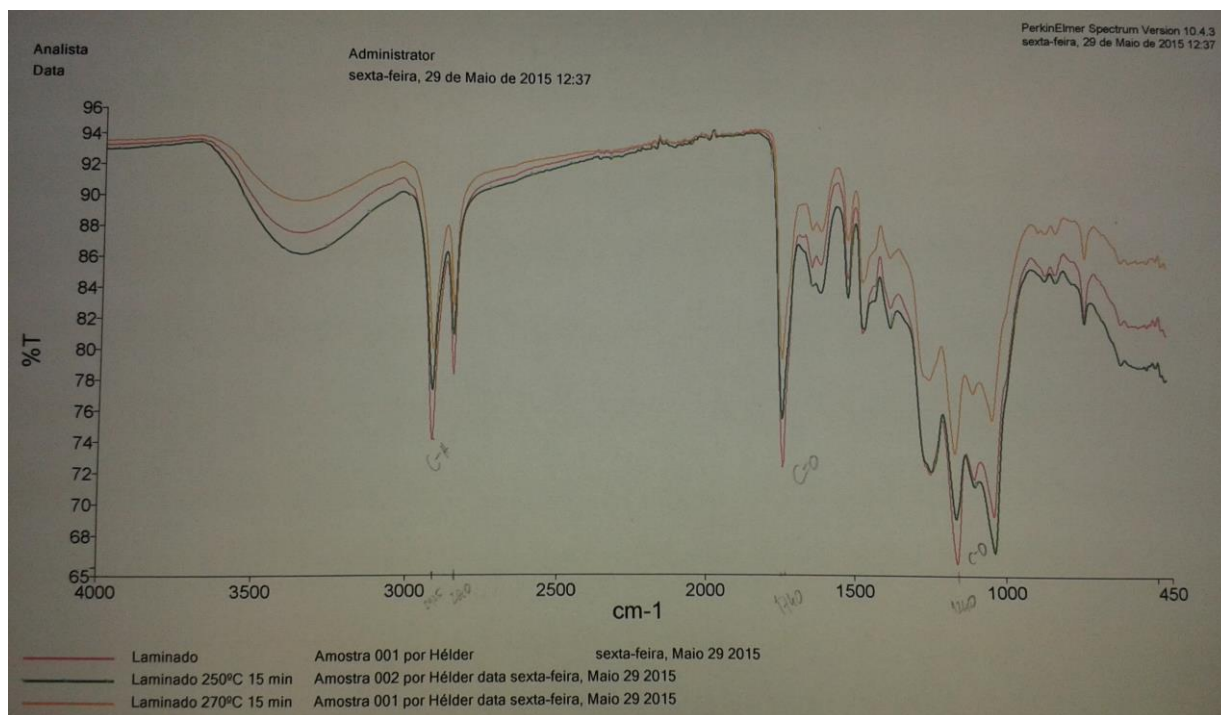


Figura 6-1 - Espectro de infravermelho das amostras de cortiça carbonizada e não carbonizada.

Tabela 6-1 - Descrição por etapas do tratamento realizado às fibras de kenaf (extraído de [15]).

Etapa	Processo	Reagente	Temperatura (°C)	Tempo (horas)
1	Lavar	Sol. NaOH 2 % (m/v)	25	1
2	Lavar	H ₂ O	25	Até pH neutro
3	Secar	-----	100	Até peso constante
4	Mistura aquecida	250 mL anidrido acético 250 mL ácido acético glacial 100 mL HCl	80	3
5	Lavar	H ₂ O	ambiente	Até pH neutro
6	Secar	-----	80	Até peso constante

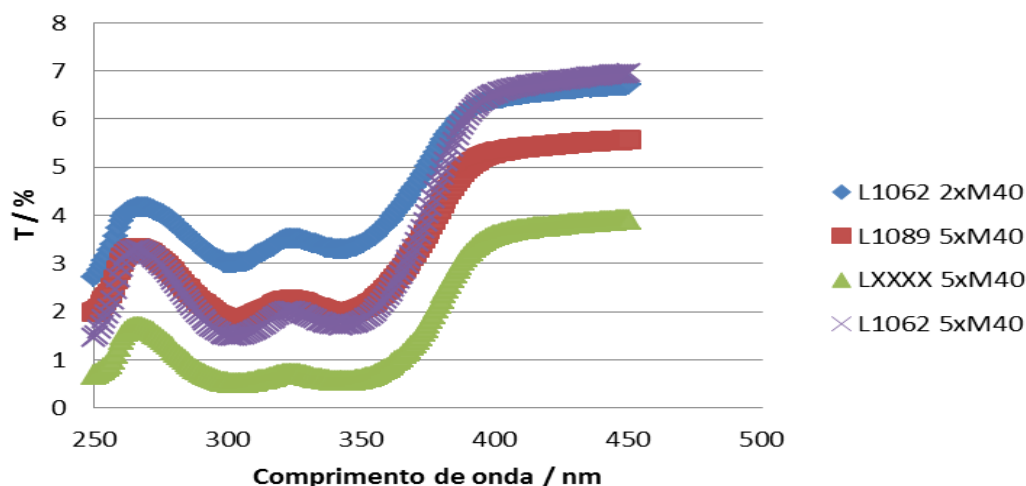



Figura 6-2 - Espectros de transmitância das lacas.

De notar que os valores obtidos de transmitância não representam a realidade, uma vez que estas amostras possuem uma espessura superior à espessura das lacas no artigo.

Tabela 6-2 - Medição das espessuras das lacas.

	Laca					
	L1062 5xM40	LXXXX 2xM40	LXXXX 5xM40	L1089 2xM40	L1062 2xM40	L1089 5xM40
Espessuras (μm)	11.5	1.00	1.00	3.40	7.10	11.6
	5.60	0.700	1.40	4.50	6.00	12.6
	14.0	1.10	0.700	6.30	11.1	8.00
	15.1	1.10	2.10	6.50	4.90	7.90
	12.6	1.10	1.00	8.10	7.00	8.00
	9.40	0.700	1.30	-	5.20	7.90
Média (μm)	11.4	0.950	1.25	5.76	6.88	9.33
Desvio padrão	3.45	0.197	0.485	1.84	2.25	2.17
Erro (μm)	5.13	5.13	5.13	5.13	5.13	5.13

De salientar que os valores da Tabela 6-3 podem não representar a realidade, uma vez que os valores das espessuras medidas estão muito próximos do valor do erro do aparelho. Uma alternativa mais rigorosa mas também mais morosa e com custos adicionais seria submergir as amostras em azoto líquido, proceder à fratura das mesmas e realizar a medição da espessura através de um microscópio.

 AUTOMOTIVE	Part Number	Description	Color	Projects
	-----	PVC cork leather	Carumgrau IDI FI 20090130i01_Cork Leather GDES001/2013	
	Grain	Grain Version	Batch	
	-----	-----	-----	

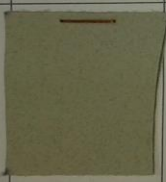

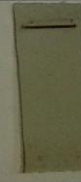

Material description	Initial	UV LIGHT FASTNESS				
		1 cycle		2 cycles	3 cycles	
		Less 24h	Total	Total	Less 24h	Total
P39 1% Cork w/ pre-skin 2xM40 Lxxx		-----		-----	-----	

Figura 6-3 - Resultados de solidez à luz da amostra Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 com pre-skin e com 2 passagens da laca LXXXX com a vareta M40, após 1 e 3 ciclos do método da BMW.

 AUTOMOTIVE	Part Number	Description	Color	Projects
	-----	PVC cork leather	Carumgrau IDI FI 20090130i01_Cork Leather GDES001/2013	
	Grain	Grain Version	Batch	
	-----	-----	-----	




Material description	Initial	UV LIGHT FASTNESS				
		1 cycle		2 cycles	3 cycles	
		Less 24h	Total	Total	Less 24h	Total
P39 1% Cork w/o pre-skin 1xM40 L1089		-----		-----	-----	

Figura 6-4 - Resultados de solidez à luz da amostra Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 sem pre-skin e com 1 passagem da laca L1089 com a vareta M40, após 1 e 3 ciclos do método da BMW.

T.M.G. AUTOMOTIVE	Part Number	Description	Color	Projects
	-----	PVC cork leather	Carumgrau IDI.FI.20090130i01_Cork Leather GDES001/2013	
	Grain	Grain Version	Batch	
	-----	-----	-----	

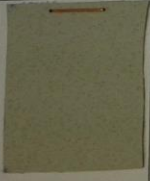


Material description	Initial	UV LIGHT FASTNESS				
		1 cycle		2 cycles	3 cycles	
		Less 24h	Total	Total	Less 24h	Total
P39 1% Cork w/o pre-skin 2xM40 Lxxx		-----		-----	-----	

Figura 6-5 - Resultados de solidez à luz da amostra Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 sem pre-skin e com 2 passagens da laca LXXXX com a vareta M40, após 1 e 3 ciclos do método da BMW.

T.M.G. AUTOMOTIVE	Part Number	Description	Color	Projects
	-----	PVC cork leather	Carumgrau IDI.FI.20090130i01_Cork Leather GDES001/2013	
	Grain	Grain Version	Batch	
	-----	-----	-----	

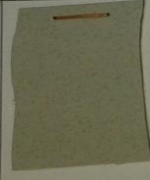



Material description	Initial	UV LIGHT FASTNESS				
		1 cycle		2 cycles	3 cycles	
		Less 24h	Total	Total	Less 24h	Total
P39 1% Cork w/o pre-skin 1xM40 Lxxx		-----		-----	-----	

Figura 6-6 - Resultados de solidez à luz da amostra Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 sem pre-skin e com 1 passagem da laca LXXXX com a vareta M40, após 1 e 3 ciclos do método da BMW.

 TMG AUTOMOTIVE	Part Number	Description	Color	Projects
	-----	PVC cork leather	Carumgrau IDI FI 20090130i01_Cork Leather GDES001/2013	
	Grain	Grain Version	Batch	
	-----	-----	-----	



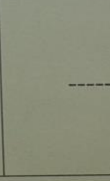
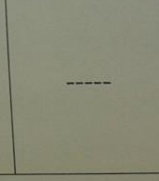

Material description	Initial	UV LIGHT FASTNESS				
		1 cycle		2 cycles	3 cycles	
		Less 24h	Total	Total	Less 24h	Total
P39 1% Cork w/o pre-skin 1xM40 L1062		----- 	----- 	----- 	----- 	

Figura 6-7 - Resultados de solidez à luz da amostra Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 sem pre-skin e com 1 passagem da laca L1062 com a vareta M40, após 1 e 3 ciclos do método da BMW.

TMG AUTOMOTIVE	Part Number	Description	Color	Projects
	-----	PVC cork leather	Carumgrau IDI.FI 20090130i01_Cork Leather GDES001/2013	
	Grain	Grain Version	Batch	
	-----	-----	-----	




Material description	Initial	UV LIGHT FASTNESS				
		1 cycle		2 cycles	3 cycles	
		Less 24h	Total	Total	Less 24h	Total
P39 1% Cork w/ pre-skin 1xM40 L1089		-----		-----	-----	

Figura 6-8 - Resultados de solidez à luz da amostra Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 com pre-skin e com 1 passagem da laca L1089 com a vareta M40, após 1 e 3 ciclos do método da BMW.

TMC AUTOMOTIVE	Part Number	Description	Color	Projects
	-----	PVC cork leather	Carumgrau IDI.FI.20090130i01_Cork Leather GDES001/2013	
	Grain	Grain Version	Batch	
	-----	-----	-----	

Material description	Initial	UV LIGHT FASTNESS				
		1 cycle		2 cycles	3 cycles	
		Less 24h	Total	Total	Less 24h	Total
P39 1% Cork w/ pre-skin 5xM40 L1089		-----		-----	-----	

Figura 6-9 - Resultados de solidez à luz da amostra Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 com pre-skin e com 5 passagens da laca L1089 com a vareta M40, após 1 e 3 ciclos do método da BMW.

TMC AUTOMOTIVE	Part Number	Description	Color	Projects
	-----	PVC cork leather	Carumgrau IDI.FI.20090130i01_Cork Leather GDES001/2013	
	Grain	Grain Version	Batch	
	-----	-----	-----	



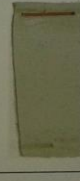
Material description	Initial	UV LIGHT FASTNESS				
		1 cycle		2 cycles	3 cycles	
		Less 24h	Total	Total	Less 24h	Total
P39 1% Cork w/ pre-skin 1xM40 Lxxx		-----		-----	-----	

Figura 6-10 - Resultados de solidez à luz da amostra Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 com pre-skin e com 1 passagem da laca LXXXX com a vareta M40, após 1 e 3 ciclos do método da BMW.

TMG AUTOMOTIVE	Part Number	Description	Color	Projects
	-----	PVC cork leather	Carumgrau IDI.FI.20090130i01_Cork Leather GDES001/2013	
	Grain	Grain Version	Batch	
	-----	-----	-----	

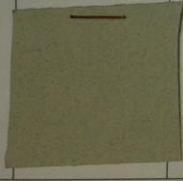


Material description	Initial	UV LIGHT FASTNESS				
		1 cycle		2 cycles	3 cycles	
		Less 24h	Total	Total	Less 24h	Total
P39 1% Cork w/ pre-skin 5xM40 Lxxx		-----		-----	-----	

Figura 6-11 - Resultados de solidez à luz da amostra Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 com pre-skin e com 5 passagens da laca LXXXX com a vareta M40, após 1 e 3 ciclos do método da BMW.

TMG AUTOMOTIVE	Part Number	Description	Color	Projects
	-----	PVC cork leather	Carumgrau IDI.FI.20090130i01_Cork Leather GDES001/2013	
	Grain	Grain Version	Batch	
	-----	-----	-----	




Material description	Initial	UV LIGHT FASTNESS				
		1 cycle		2 cycles	3 cycles	
		Less 24h	Total	Total	Less 24h	Total
P39 1% Cork w/o pre-skin w/o lacquer		-----		-----	-----	

Figura 6-12 - Resultados de solidez à luz da amostra Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 sem pre-skin e sem laca, após 1 e 3 ciclos do método da BMW.

TMG AUTOMOTIVE	Part Number	Description	Color	Projects
	-----	PVC cork leather	Carumgrau IDI.FI.20090130I01_Cork Leather GDES001/2013	
	Grain	Grain Version	Batch	
	-----	-----	-----	

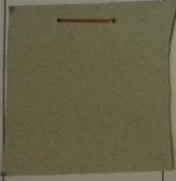


Material description	Initial	UV LIGHT FASTNESS				
		1 cycle		2 cycles	3 cycles	
		Less 24h	Total	Total	Less 24h	Total
P39 1% Cork w/ pre-skin 2xM40 L1089		-----		-----	-----	

Figura 6-13 - Resultados de solidez à luz da amostra Pelgon 39 com 1% m/m de Cortiça 1 com pre-skin e com 2 passagens da laca L1089 com a vareta M40, após 1 e 3 ciclos do método da BMW.



Figura 6-14 - Resultados da carbonização da cortiça a 270 °C (esquerda), 250 °C (centro) e não carbonizada (direita), após solidez à luz.



Figura 6-15 - Resultados após o ensaio de solidez à luz das amostras de Pelgon 39 com 1 % m/m de Cortiça 1, não lacadas, com concentração de grafeno de $150 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ e $0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, respetivamente.



Figura 6-16 - Resultados após o ensaio de solidez à luz das amostras de aglomerado de cortiça 20150112 não lacadas, com concentração de grafeno de $150 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ e $0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, respetivamente.



Figura 6-17 - Resultados após o ensaio de solidez à luz das amostras de aglomerado de cortiça com coagulante não lacadas, com concentração de grafeno de $150 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ e $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, respetivamente.

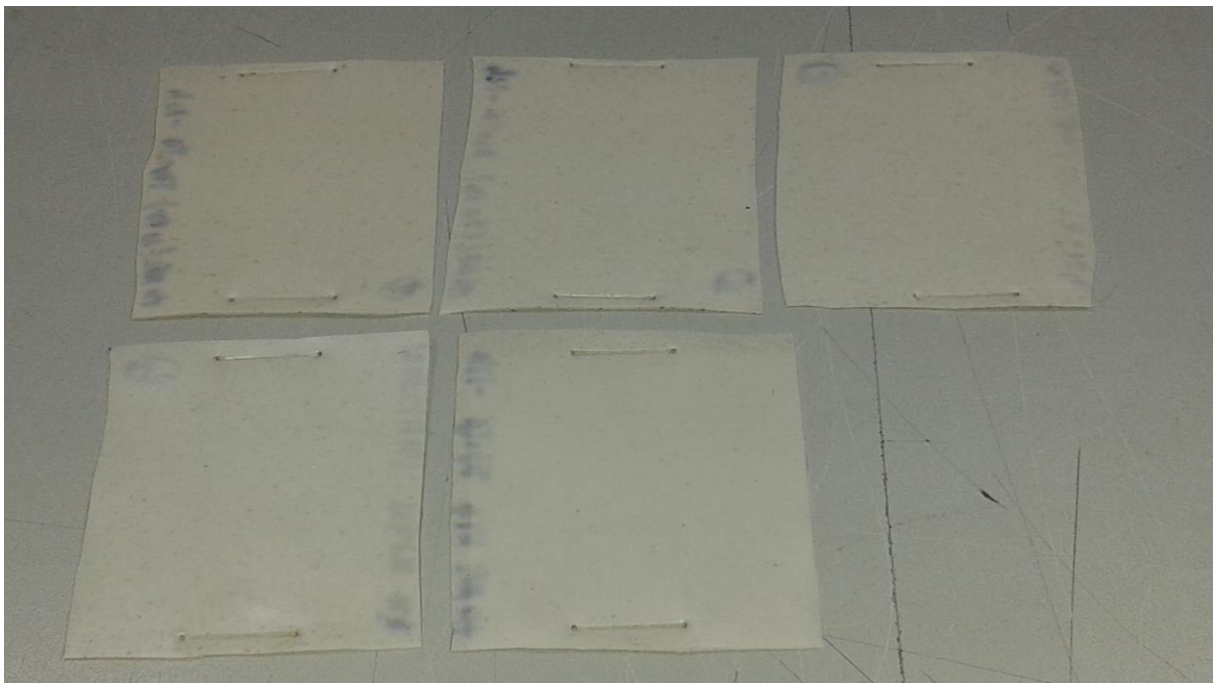


Figura 6-18 - Resultado das amostras da Figura 4-7 após solidez à luz. Em cima: 2PLDB com empastado 1 (esquerda), 2PLDB com empastado 2 (centro), 2PLDB com empastado 3 (direita). Em baixo: 2PLDB com empastado 4 (esquerda), 2PLDB com Cortiça 1 não pintada (direita).



Figura 6-19 - Artigo Pelgon 39 com 1 % m/m de Cortiça 1 não pintada (esquerda) e com 1 % m/m de Cortiça 1 pintada (direita).

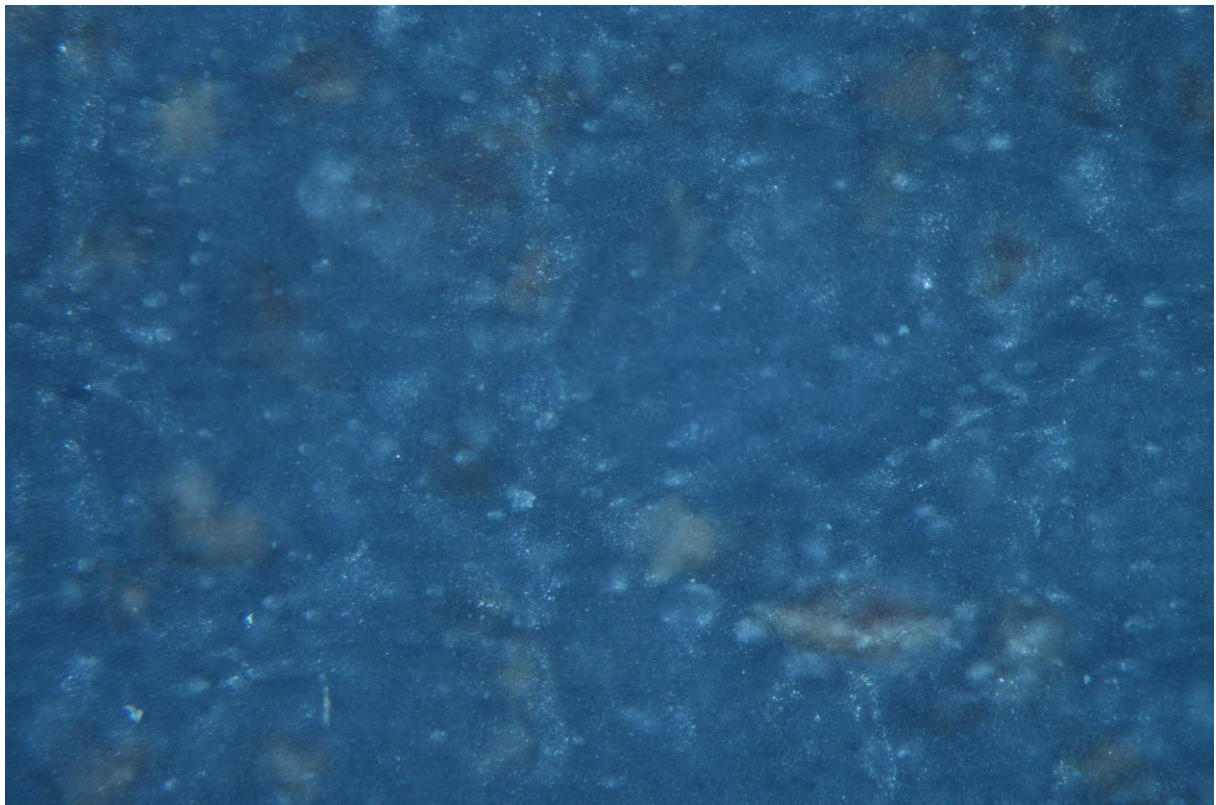


Figura 6-20 - Imagem ao microscópio com ampliação 1,5x, da amostra 1 da Tabela 3-7, após o processo de gravação.

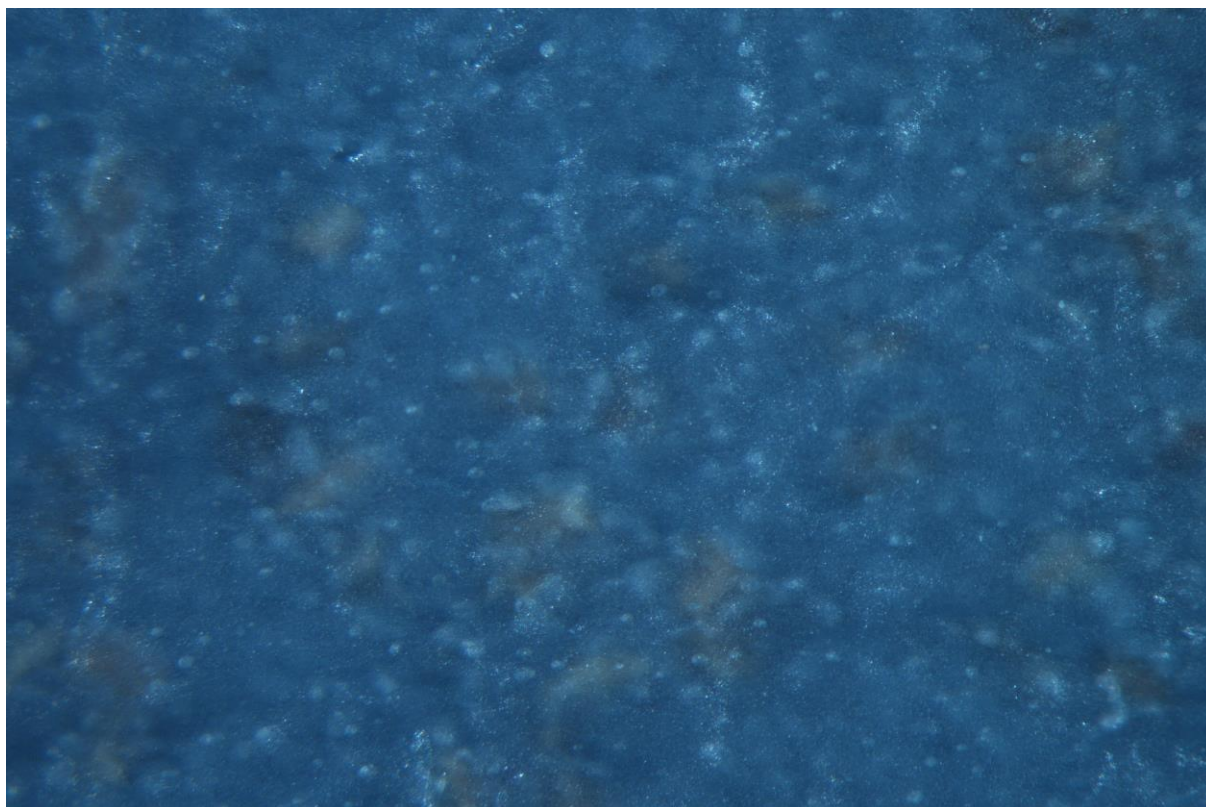


Figura 6-21 - Imagem ao microscópio com ampliação 1,5x, da amostra 2 da Tabela 3-7, após o processo de gravação.

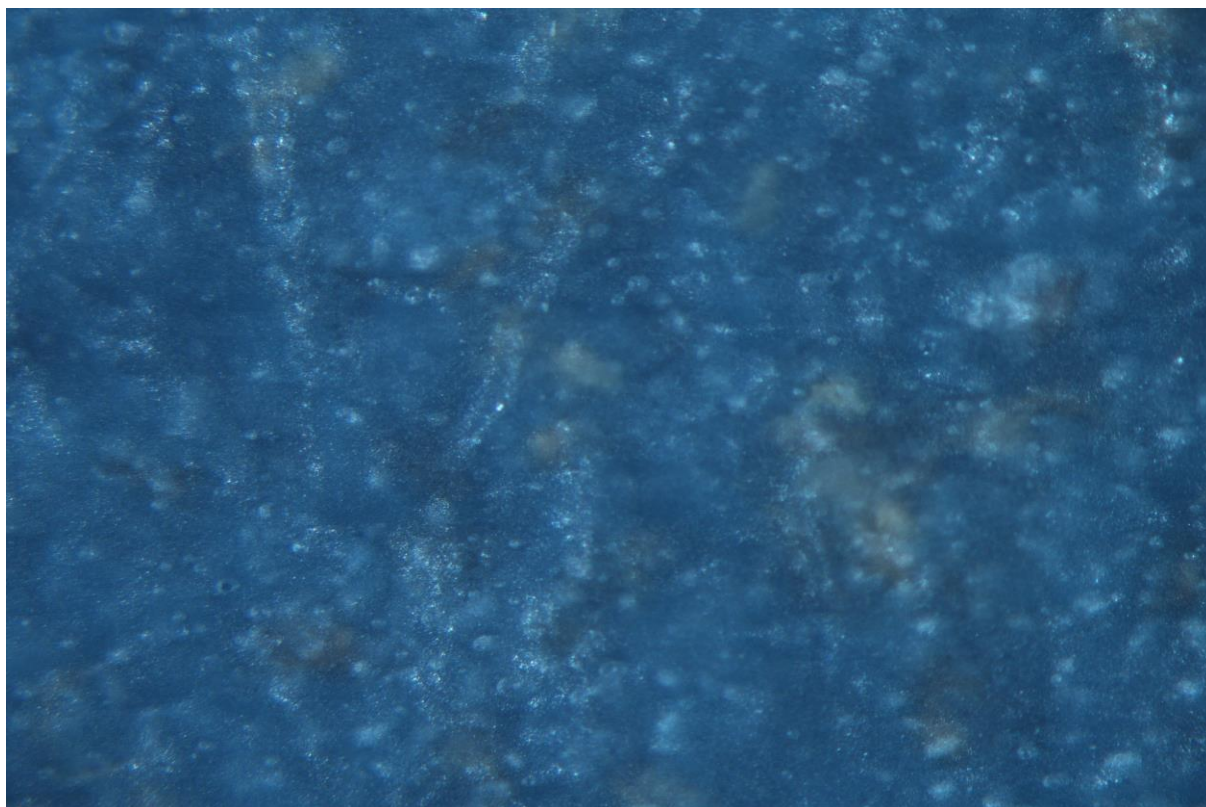


Figura 6-22 - Imagem ao microscópio com ampliação 1,5x, da amostra 3 da Tabela 3-7, após o processo de gravação.

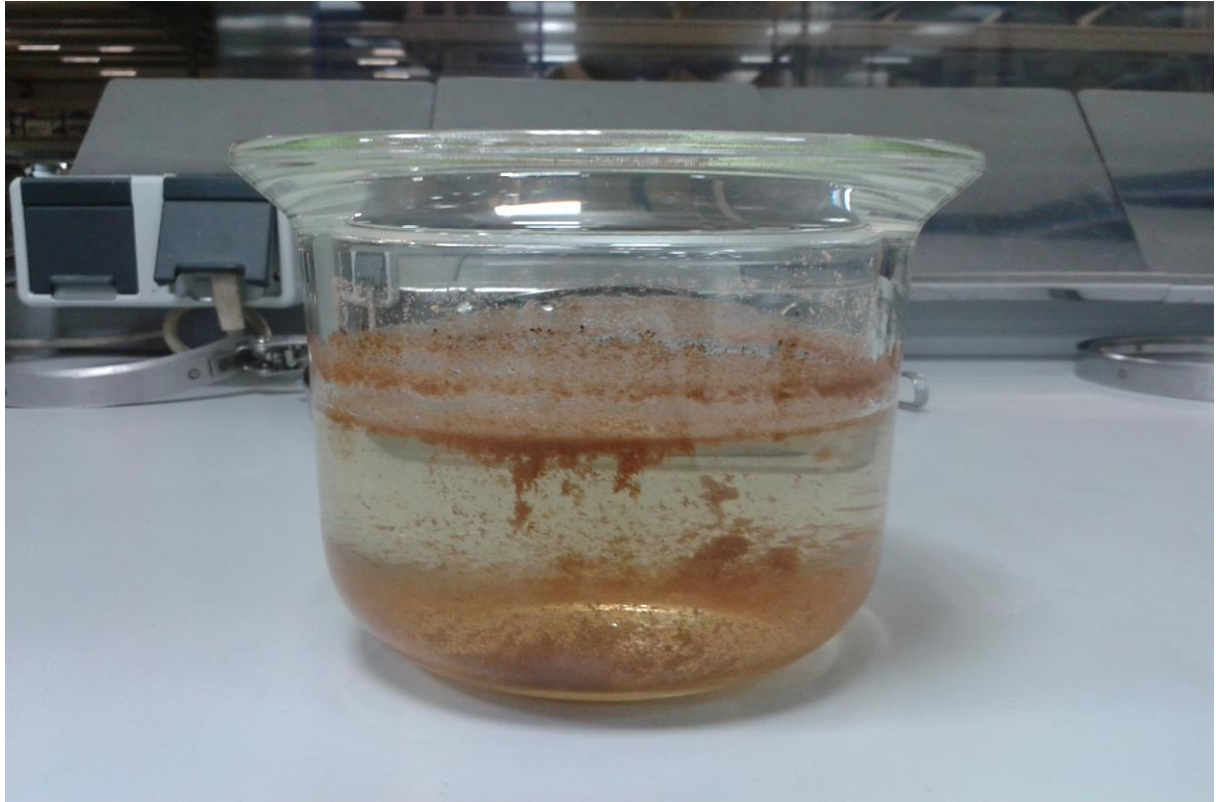


Figura 6-23 - Tentativa de separação dos grânulos pretos da Cortiça 1 com recurso à gravidade, em água.

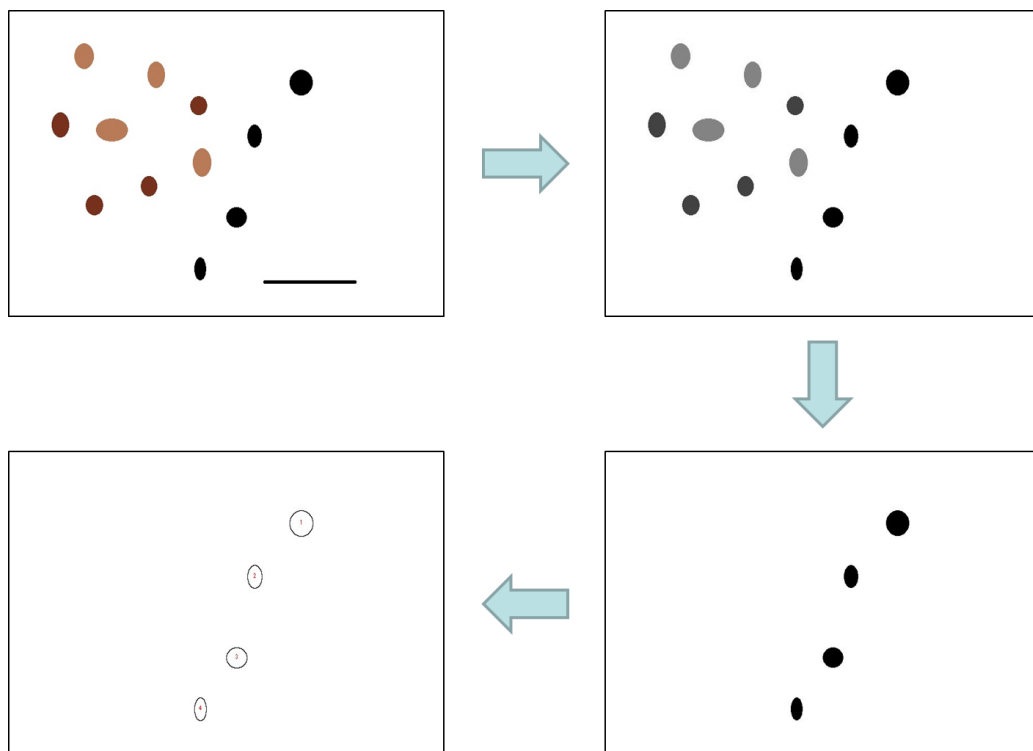


Figura 6-24 - Tratamento de imagem e contabilização de grânulos pretos com recurso ao software ImageJ

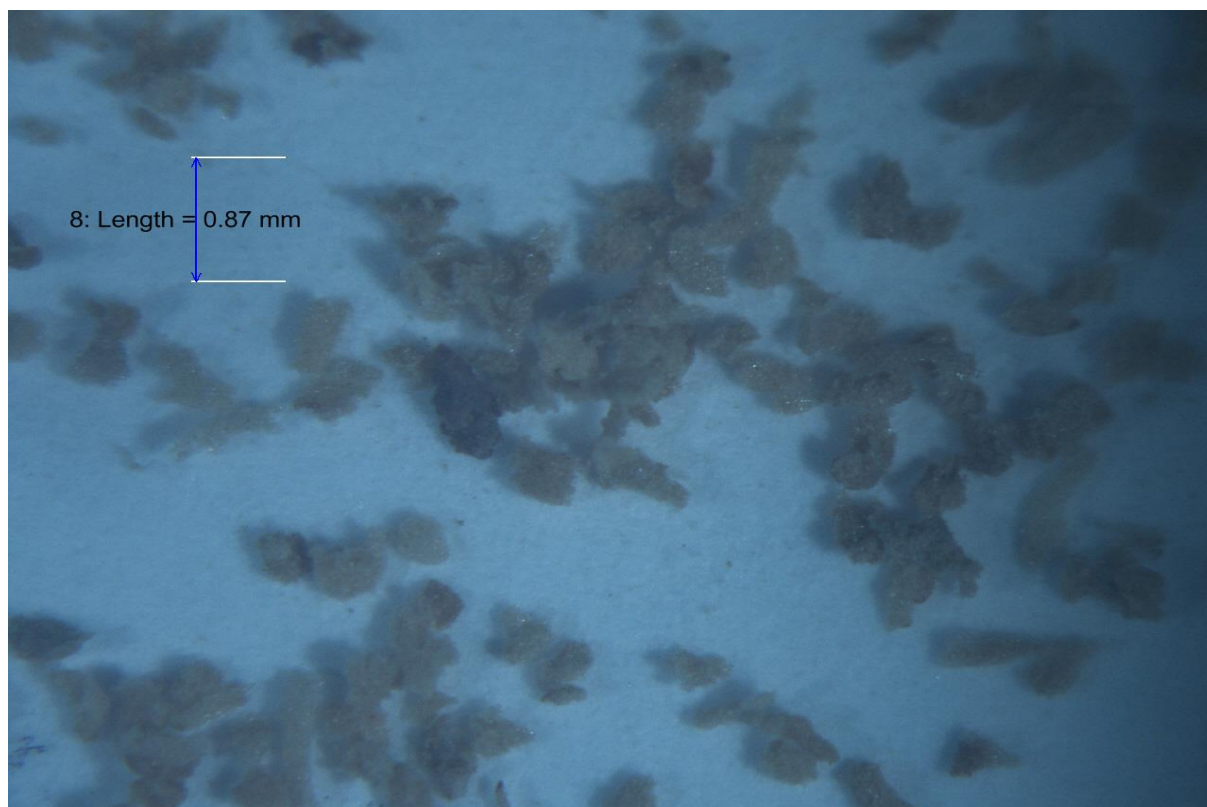


Figura 6-25 - Imagem captada por microscópio ao granulado de Cortiça 1.



Figura 6-26 - Resultado da extrusão da amostra 1 da Tabela 3-8.



Figura 6-27 - Resultado da extrusão da amostra 2 da Tabela 3-8.



Figura 6-28 - Resultado da extrusão da amostra 3 da Tabela 3-8.



Figura 6-29 - Moldagem da receita 3 da Tabela 3-8 com espuma e camada protetora de TPO.



Figura 6-30 - Moldagem da receita 3 da Tabela 3-8 com espuma mas sem camada protetora de TPO.



Figura 6-31 - Moldagem da receita 3 da Tabela 3-8 sem espuma e sem camada protetora de TPO.



Figura 6-32 - Presença de aglomerados de fibra kenaf e ocorrência de um rasgão nas imediações dos mesmos.



Figura 6-33 - Filme de fibra natural kenaf com a presença de riscos.



Figura 6-34 - Filme de Woodforce em TPO.



Figura 6-35 - Filme de Woodforce na receita 2XAKJ.



Figura 6-36 - Moldagem do filme 1.

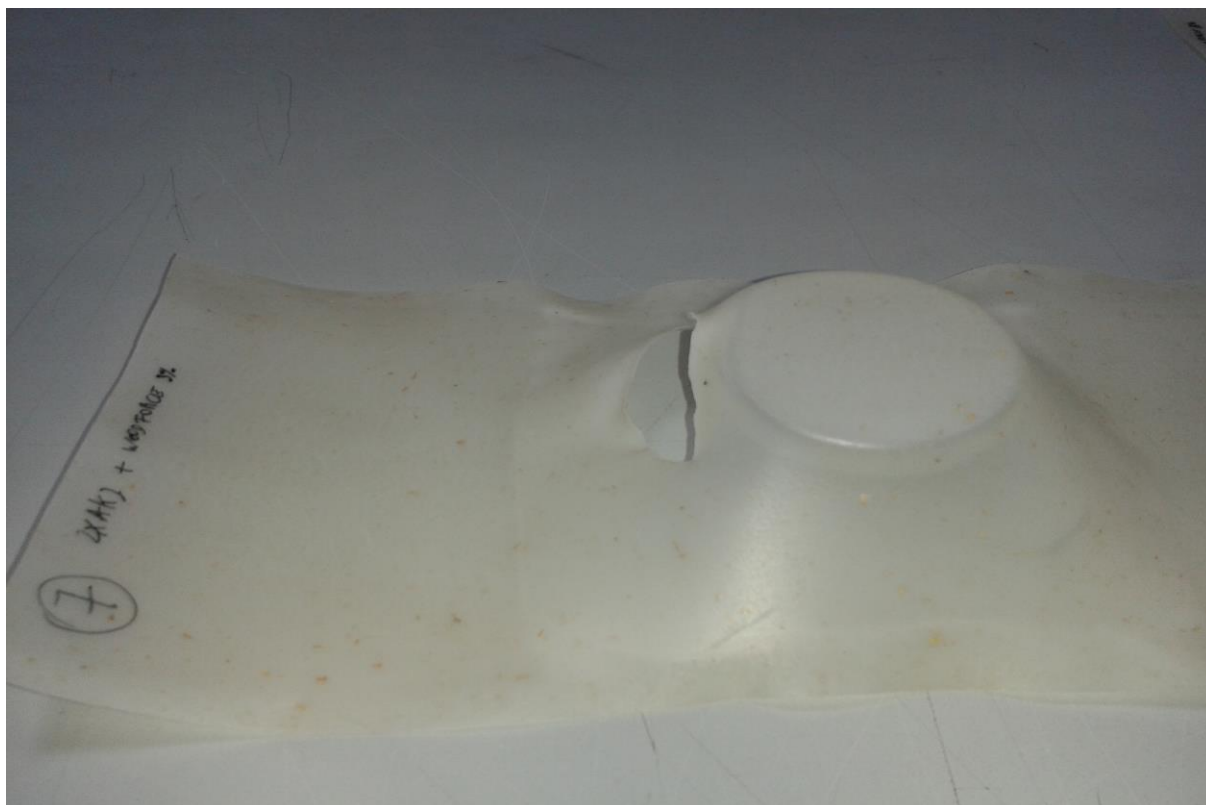


Figura 6-37 - Moldagem do filme 6.